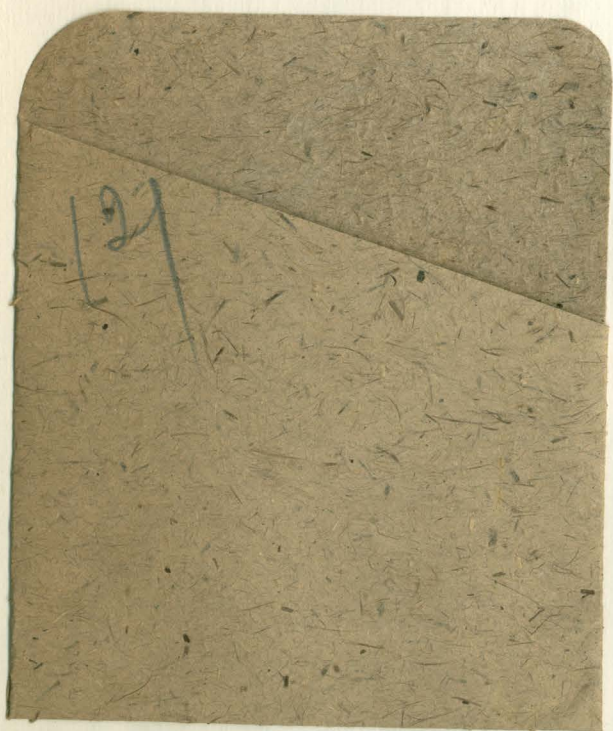


Е. 22. 33
М. 34 33. 31
М. 34

Криве

Материал по
изучению качества
Умной Общности



144.458

33,31

М 34



379320

ЭКТ

ПРЕДИСЛОВИЕ

О громадных, многомиллиардных запасах углей Сибири весьма много писалось в литературе. Однако, о качестве этих углей, о том, что из себя представляют эти угли по своему химическому составу, какие элементы входят в состав органической и минеральной части этих углей, а отсюда — куда их лучше использовать, — об этом написано очень мало. Специальных исследований сибирских углей проведено очень немного, и те работы, которые в этой области имеются, рассеяны в разных изданиях, иногда почти недоступных.

В то же время строительство Урало-Кузнецкого комбината концентрирует почти всю свою энергетическую и химическую базу на углях Кузбасса и вопрос о рациональном использовании углей в зависимости от их физических и химических свойств приобретает категорический характер.

В самом деле, до сих пор угли Кузбасса считались лучшими углями для выжиги кокса, но, когда вопрос встал о выплавке качественных сталей, о введении бессемеровского процесса, выявились большие затруднения, вытекающие из незнания фосфоросодержания в наших углях. Сегодня уже в связи с тем же вопросом о качественных металлах приобретает большое практическое значение содержание хлора в наших углях и т. д. и т. д.

Не меньшее значение имеет изучение органической массы углей для рациональной постановки процесса коксования и полукоксования. В связи с гигантским ростом металлургии и намечающимся развитием промышленности жидкого топлива приобретает громадное значение проблемы: что из себя представляет летучие газообразные и жидкие части углистой массы, какие из них дают лучшую крепость и спекаемость кокса, какие хороши лишь для жидкого топлива. Все эти вопросы до сих пор и для мировой науки не разрешены, над их разрешением работают лучшие химики мира.

Сибирский научно-исследовательский угольный институт поставил своей задачей работать над изучением качества сибирских углей и настоящим сборником, обобщающим работы по фосфоросодержанию и полукоксованию сибирских углей приступает к изданию первых проработанных тем в этой области. Благодаря новости и весьма бедному оборудованию института, благодаря молодости состава его научных работников, первые эти работы имеют еще много пробелов. Однако, все это говорит лишь за то, что трудности, стоящие на пути в этой области науки будут нами преодолены и дальнейшие работы будут носить печать крепнущего и развивающегося молодого гиганта на востоке СССР.

Новосибирск, 20/VIII-31 г.

Сибирский научно-исследовательский угольный
институт Востугля.

К ВОПРОСУ О СОДЕРЖАНИИ ФОСФОРА В УГЛЯХ КУЗБАССА

Появление фосфора, как новой характеристики коксующихся углей Кузбасса и кокса, получаемого из этих углей, относится к середине 1929 года, когда стало известно, что бессемеровский цех Магнитогорского завода будет работать на кузнецком коксе.

До этого времени фосфору не придавали такого значения, какое он приобрел сейчас, и поэтому, когда Востуглю (б. Сибуголь) было поставлено условие на поставку углей для коксования с предельным содержанием фосфора в коксе 0,03%, он не мог дать сразу заключения с качестве своих углей, удовлетворяющих предъявленным требованиям.

По заданию ЦК от 10/XII-31 г. и Востугля, Аналитической лабораторией НИУИ и рядом других лабораторий² были обследованы почти все угли Кузбасса, результатом чего и является данная работа.

В виду того, что нужно было проделать в весьма короткий срок большое количество анализов, нами, а также некоторыми другими лабораториями, был применен объемный метод определения фосфора, как более скорый, состоящий в следующем.

Навеску золы угля обрабатывают смесью $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ упаривают на водяной бане и слегка прокаливают сухой остаток на песчаной. Вторично обрабатывают HCl (1,19) и снова выпаривают досуха, смачивают соляной кислотой и, прибавив горячей воды, отфильтровывают нерастворимый остаток.

К фильтрату прибавляют аммиака до выпадения осадка, который растворяют небольшим количеством HNO_3 и осаждают фосфор молибденово-кислым аммонием. После отстаивания и фильтрования осадка, его промывают, растворяют в определенном объеме 1/10 N раствора КОН и оттитровывают 1/10 N раствором H_2CO_4 .

Результаты исследований по районам сведены в таблицах 1-15.

Анжеро-Судженский район

В таблицах 1 и 2 представлены угли Анжерского и Судженского районов. Если кокс должен содержать фосфора не более 0,03%, то угли этих районов в среднем содержащие летучих — 14,0% должны иметь фосфора не более 0,026%.

Анализируя цифры содержания фосфора в рядовых углях (табл. 1 и 2), как более правильно отражающих свойства пласта при его эксплуатации, видим, что угли Анжеро-Судженского района малофосфористы. Исключением является только Коксовый пласт, в котором фосфора содержится по Анжерскому району 0,0247%, по Судженскому району 0,0291%.

¹ В работе приняли участие лаборанты: Шумилова А. И., Некрасова А. Н. Зотова А. И., Денисова Н. Ф.

² Лаборат. Кемеровского химзавода; лаборат. проф. Бельшева Ф. Б. и лаборат. Ин-та прикладной минералогии—Москва.

ТАБЛИЦА 1

Судженский район

	Пластовый		Рядовой		Породы	
	% зола в угле	% Р в угле	% зола в угле	% Р в угле	% зола в породе	% Р в породе
Пласт Петровский	6,14—7,27	0,0095—0,01127	6,77—14,17	0,0074—0,0033	73,7—94,8	0,0374—0,0604
Среднее арифметическое	6,56	0,0114	9,07	0,0167	83,49	0,0499
Число анализов	6	7	5	6	4	4
Пласт Коксовый	6,28—7,91	0,0058—0,0419	7,40—26,17	0,0205—0,044	—	—
Среднее арифметическое	6,94	0,0240	13,71	0,0291	86,04	0,115
Число анализов	5	5	4	4	1	1
Пласт Десятый	5,22—17,86	0,0067—0,0227	9,19—12,83	0,0094—0,0135	—	—
Среднее арифметическое	10,69	0,0126	11,01	0,0115	—	—
Число анализов	4	5	2	2	—	—
Пласт Андреевский	4,56—6,83	0,0045—0,0069	6,38—17,84	0,0051—0,0155	61,23—94,06	0,0210—0,0843
Среднее арифметическое	5,64	0,0063	10,25	0,0090	80,06	0,0441
Число анализов	4	4	4	5	5	5
Пласт Двойник	5,45—10,70	0,0031—0,0068	—	—	65,87—75,70	0,0435—0,0676
Среднее арифметическое	8,00	0,0046	13,50	0,0129	70,78	0,0556
Число анализов	3	3	1	1	2	2

Анжерский район

	Пластовый		Рядовой		Порода	
	% зола в угле	% Р в угле	% зола в угле	% Р в угле	% зола в породе	% Р в породе
Пласт Петровский	5,33—6,63	0,0273—0,0509	—	—	—	—
Среднее арифметическое . . .	6,75	0,044	10,33	0,0126	—	—
Число анализов	4	4	1	1	—	—
Пласт Коксовый	5,62—10,34	0,0235—0,0388	8,65—9,43	0,0064—0,035	—	—
Среднее арифметическое . . .	7,89	0,0295	9,00	0,0247	76,27	0,0960
Число анализов	4	4	4	4	1	1
Пласт Десятый	4,66—7,88	0,0041—0,030	—	—	78,16—93,19	0,0373—0,0759
Среднее арифметическое . . .	6,28	0,0051	9,69	0,0085	83,80	0,0588
Число анализов	5	5	1	1	3	3
Пласт Андреевский	6,24—20,46	0,0058—0,017	—	—	—	—
Среднее арифметическое . . .	9,74	0,0087	9,25	0,0133	—	—
Число анализов	4	3	1	1	—	—
Пласт Тонкий	4,77—8,05	0,0046—0,032	17,43—18,53	0,0150—0,0198	—	—
Среднее арифметическое . . .	6,66	0,0173	17,98	0,0181	—	—
Число анализов	4	4	2	2	—	—

Загрязнение углей породой не имеет значительного влияния на увеличение содержания в них фосфора, что с особенной наглядностью видно из таблицы 3.

ТАБЛИЦА 3

П л а с т	Разница в содержании зола между пластовой и рядовой	Влияние 1% породы на фосфорное содержание в угле	Влияние породы на увеличение фосфора
Судженский район			
Пласт Петровский	2,51	0,000499	0,0012
„ Коксовый	6,77	0,00115	0,0078
„ Андреевский	4,61	0,00044	0,0020
„ Двойник	5,50	0,000556	0,0030
Анжерский район			
Пласт Коксовый	1,11	0,00096	0,0010
„ Десятый	3,41	0,000588	0,002

Для того, чтобы выяснить в какой части угля находится фосфор и как он относится к обогащению, Томским филиалом Механобра, по заданию НИУИ Востугля, было произведено испытание в тяжелых жидкостях некоторых кузнецких углей.

Материал всех классов после испытания был смешан по фракциям равных удельных весов пропорционально выходу фракций и выслан для анализа в НИУИ. Испытание в тяжелых жидкостях проводилось с пробами весом 4-5 кг.

В виду того, что нам были присланы пробы в небольших количествах, мы не всегда имели возможность произвести определение фосфора в каждой фракции.

В обогащенных углях анализировались первые четыре фракции удельного веса от 1,25 до 1,40, как более показательные по выходу и качеству угля.

В таблицах 4, 5, 6 приведены результаты обогащения пластов Анжеро-Судженского района.

ТАБЛИЦА 4

Пласт Коксовый, Судженского района

Удельный вес фракции	Выход фракций	Зольность фракций	Фосфор фракций	Суммарное содерж. зола во фрак- циях	Суммарное содержан. фосфора во фракциях
∠—1,25	0,62	8,17	—	0,05	—
1,25—1,30	1,29	10,58	—	0,14	—
1,30—1,35	32,90	3,75	0,0122	1,23	0,0039
1,35—1,40	36,69	7,25	0,0377	2,66	0,0138
	71,50			4,08	0,0177
1,40—1,45	16,72	12,54		2,09	

ТАБЛИЦА 5

Пласт Петровский Судженского района

Удельный вес фракций	Выход фракций	Зольность фракций	Фосфор фракций	Суммарное содерж. золы во фракциях	Суммарное содержание фосфора во фракциях
∠—1,25	0,24	5,1	—	0,01	—
1,25—1,30	5,86	6,78	—	0,40	—
1,30—1,35	53,57	3,05	0,0109	1,63	0,0058
1,35—1,40	28,18	6,47	0,0324	1,82	0,0091
	87,85			3,86	0,0149
1,40—1,45	8,17	11,67	0,0411	0,95	0,0033
1,45—1,50	2,40	17,34	0,0131	0,42	0,0022
	98,42			5,23	0,0204
Класс 1—0 м/м. не обогащен . .		9,44			

ТАБЛИЦА 6

Пласт Андреевский, Анжерского района

Удельный вес фракций	Выход фракций	Зольн. фракций	Фосфор фракций	Суммарное содержан. золы во фракциях	Суммарное содержание фосфора во фракциях
∠—1,25	0,3	2,60	—	0,01	—
1,25—1,30	10,9	2,11	0,0025	0,23	0,0003
1,30—1,35	41,7	20,23	0,0133	8,43	0,0055
1,35—1,40	22,3	7,10	0,0159	1,58	0,0035
	75,2			10,25	0,0093
1,40—1,45	6,6	12,46	0,0031	0,82	0,0003

Сопоставляя данные таблицы 4, 5, 6 видим, что суммарный выход первых четырех фракций не высок, составляя для Коксового пласта — 71,5%, Петровского — 87,5% и Андреевского — 75,2%. К сожалению, мы не имели в своем распоряжении исходного материала (необогащенные угли) и потому не можем провести прямого сравнения содержания фосфора в обогащенных и необогащенных углях.

Если провести сравнение с рядовыми углями, то по золе для Коксового и Петровского пластов получаются вполне благоприятные результаты:

ТАБЛИЦА 7

П л а с т ы	Р я д о в о й					
	% золы в		% снижен. золы	% фосфора в угле		% % сниж. фосфора
	Необогащен.	Обогащен.		Необогащен.	Обогащенных	
Петровский пласт ¹	5,52	3,86	30,0	0,0167	0,0149	10,8
Коксовый пласт	10,32	4,08	61,2	0,0291	0,01077	63,0
Андреевский	13,76	10,25	25,5	0,0133	0,0093	30,0

¹ Содержание золы в необогащенных углях взято из отчета Томского Механообра по обогащению в тяжелых жидкостях.

Кемеровский район

ТАБЛИЦА 8.

П л а с т ы	П л а с т о в ы й			Р я д о в о й		П о р о д а			
	зола в угле	% Р в угле	% % зола в угле	% % зола в угле	% Р в угле	К р о в л я		П о ч в а	
						% зола в породе	% Р в породе	% зола в породе	% Р в породе
Пласт Волковский	4,10—10,25	0,0062—0,007	—	—	—	—	—	—	—
Средн. арифм.	4,72	0,0066	10,25	0,010	0,010	92,56	0,1105	79,97	0,0351
Число анализов	2	2	1	1	1	1	1	1	1
Пласт Владимировский	9,76—15,46	0,0172—0,038	—	—	—	—	—	—	—
Средн. арифм.	12,61	0,0276	15,31	0,0076	0,0076	67,49	0,0654	89,25	0,2553
Число анализов	2	2	1	1	1	1	1	1	1
Пласт Кемеровский	10,09—11,09	—	—	—	—	—	—	—	—
Средн. арифм.	10,59	0,0014	11,08	0,013	0,013	67,14	0,1191	—	—
Число анализов	2	1	1	1	1	1	1	—	—
Пласт Лутугинский	7,76—33,56	0,010—0,0303	14,98—31,87	0,018—0,0357	—	—	—	—	—
Средн. арифм.	20,65	0,0201	19,81	0,0268	0,0268	85,42	0,0316	92,81	0,1600
Число анализов	2	2	2	2	2	1	1	1	1
Пласт Новый	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Средн. арифм.	—	—	14,20	0,0759	0,0759	—	—	—	—
Число анализов	—	—	1	1	1	—	—	—	—
Пласт Алыкаевский I	9,52—10,31	0,010—0,0138	—	—	—	—	—	—	—
Средн. арифм.	9,96	0,0119	14,16	0,0234	0,0234	69,76	0,056	88,83	0,055
Число анализов	2	2	1	1	1	1	1	1	1
Пласт Алыкаевский II	6,67—11,04	0,009—0,016	—	—	—	—	—	—	—
Средн. арифм.	8,85	0,013	7,80	0,0047	0,0047	75,50	0,1094	73,91	0,0469
Число анализов	2	2	1	1	1	1	1	1	1

В отношении Андреевского пласта нужно указать, что процент снижения золы при обогащении не высок, несмотря на сильную загрязненность породой.

Не располагая полными данными о фосфоре (нехватает анализов для первых фракций), можно предположить, исходя из имеющегося материала, что **большого снижения содержания фосфора при обогащении этих углей происходить не будет**, за исключением Коксового пласта.

Кемеровский район

Подробному обследованию угли этого района не подвергались, так как, ранее, анализами, произведенными в лаборатории Кемеровского химического завода было установлено, что Кемеровский и Волковский пласты, входящие в состав шихты для коксования, мало фосфористы. К недостатку этих двух пластов нужно отнести их высокую зольность, доходящую иногда до 13-14%. При таком засорении породой, содержащей большое количество фосфора, содержание его в угле часто превышает допустимый предел, который мы принимаем = 0,022% Р в угле при количестве летучих в среднем = 26,0%.

Из пластов, вновь разрабатываемых, неудовлетворительным по фосфорсодержанию являются угли пласта «Новый» и Алыкаевский I, что видно из таблицы 8.

Для более детального изучения процесса обогащения в Томский филиал Механобра были присланы пробы Кемеровского, Волковского и Владимирского пластов по 3 тонны каждая, из которых были отобраны пробы для испытания в тяжелых жидкостях.

В таблице 9 приведен анализ первых четырех фракций обогащенных углей.

ТАБЛИЦА 9

Удельный вес фракций	Выход фракций в %	Зольность фракций	Фосфор фракций	Суммарное содержан. золы во фракциях	Суммарное содержан. фосфора во фракциях
Кемеровский пласт					
< -1,25	19,90	3,40	0,0039	0,67	0,0007
1,25 -1,30	37,21	4,87	0,0018	0,18	0,0007
1,30 -1,35	19,20	9,41	0,0017	1,80	0,0003
1,35 -1,40	8,01	14,10	0,0031	1,13	0,0002
	84,32			3,78	0,0019
Владимировский пласт					
< 1,25	6,38	3,60	0,0020	0,23	0,0001
1,25 -1,30	32,88	3,71	0,0020	1,22	0,0006
1,30 -1,35	27,39	5,46	0,028	1,49	0,0076
1,35 -1,40	15,82	8,97	0,014	1,42	0,0022
	72,47			4,36	0,0105
Волковский пласт					
< -1,25	5,67	2,20	0,0010	0,12	0,0000
1,25 -1,30	15,77	2,56	0,0009	0,40	0,0001
1,30 -1,35	55,82	3,41	0,0022	1,90	0,0012
1,35 -1,40	15,94	6,05	0,0028	0,96	0,0004
	93,20			3,38	0,0017

Ленинский район

Пласты	Пластовый			Рядовой			Порода		
	% зоны в угле	% Р в угле	% зоны в угле	% Р в угле	% зоны в породе	% Р в породе	% зоны в породе	% Р в породе	
Пласт Болдыревский	3,75—6,00	0,006—0,0634	3,52—12,78	0,0159—0,0554	83,98—87,37	0,101—0,141			
Среднее арифметическое	4,81	0,0298	6,53	0,0283	85,67	0,128			
Число анализов	10	13	13	15	2	2			
Пласт Майеровский	3,97—8,46	0,0033—0,017	5,17—12,04	0,01—0,0626	—	—			
Среднее арифметическое	5,16	0,0073	9,07	0,0372	78,32	0,0756			
Число анализов	8	9	11	14	1	1			
Пласт Серебренниковский	3,10—17,96	0,005—0,0346	7,32—18,38	0,006—0,048	75,70—80,60	0,0930—0,1211			
Среднее арифметическое	9,08	0,0133	11,55	0,0224	78,15	0,1023			
Число анализов	9	11	11	14	2	2			
Пласт Журинский	3,07—4,08	0,0039—0,0078	3,90—5,27	0,0128—0,0328	—	—			
Среднее арифметическое	3,53	0,0057	4,43	0,0212	—	—			
Число анализов	5	5	3	3	—	—			
Пласт Поджуринский	3,90—9,76	0,0068—0,0852	7,35—12,24	0,0171—0,1274	—	—			
Среднее арифметическое	6,82	0,046	10,23	0,0465	—	—			
Число анализов	2	2	4	4	—	—			
Пласт Байкаимский	3,88—4,56	0,0268—0,0287	6,91—9,96	0,0359—0,0438	—	—			
Среднее арифметическое	4,22	0,0278	8,43	0,0398	—	—			
Число анализов	2	2	2	2	—	—			
Пласт Поленовский	4,23—5,87	0,0626—0,1196	8,58—41,73	0,0394—0,0488	—	—			
Среднее арифметическое	5,05	0,0816	20,93	0,0433	—	—			
Число анализов	2	2	3	3	—	—			
Пласт Максимовский	—	—	—	—	—	—			
Среднее арифметическое	11,89	0,0373	—	—	—	—			
Число анализов	1	1	—	—	—	—			

Эти же угли до обогащения содержали золы: Кемеровский — 11,76; Владимировский — 9,53; Волковский — 5,89.

Из сравнения этих цифр с данными таблицы 9 видно, что угли можно отнести к легко обогащающимся.

В отношении фосфора они также дают вполне благоприятные результаты, что тоже видно из сравнения с рядовыми углями в этой же таблице.

Коксование обогащенных Кемеровских углей с последующим затем определением фосфора в коксе было проведено проф. Н. Чижевским¹.

Полученные результаты сведены в таблице 10.

ТАБЛИЦА 10

Ш и х т а	% % зола в коксе	% % фосфора в коксе
Кемеровский обогащенный уголь .	10,25	0,0194
Смесь Кемеровского, Волковского и Владимировского угля	8,1	0,017
Смесь с максимальным прибавлением Волковского угля	8,0	0,0164

Полученный кокс вполне удовлетворителен в отношении механических свойств, по золе и фосфоро-содержанию.

Ленинский район

В таблице 11 приведены анализы углей Ленинского района. В настоящее время на коксование идут первые три пласта.

Для получения кокса из Ленинских углей с содержанием фосфора 0,03%, угли должны иметь не более 0,019% фосфора, при 37,0% летучих в среднем.

Рядовые угли содержат фосфора значительно выше этого предела, тоже самое для пластовых проб, за исключением Серебренниковского, Майеровского и Журинского.

Обогащение, проведенное Томским филиалом Механобра² в тяжелых жидкостях трех пластов, показывает, что угли эти легко обогащаются и дают высокий выход концентрата с зольностью до 5%.

ТАБЛИЦА 12

П л а с т ы	Выход концентрата с зольностью до 5 %
Болдыревск. рядов.	96,91
Майеровск. рядов.	96,58
Серебренников. рядов.	96,07

В отношении фосфора можно предполагать более легкое обогащение Серебренниковского и Майеровского и труднее Болдыревско-

¹ Проф. Н. Чижевский. Докладная записка правлению Востугля. 6/IX-1930 г.

² Отчет Томского филиала Механобра по обогащению в тяжелых жидкостях Ленинских углей.

го пласта, так как у него небольшая разница в количестве фосфора между пластовой и рядовой пробой.

Прокопьевский район

Анализы углей этого района сведены в таблице 13.

Для того, чтобы получить кокс с содержанием фосфора 0,03%, мы должны иметь в Прокопьевских углях не более 0,024% Р при 20,0%¹ летучих в среднем.

Как видно из приведенных цифр фосфоросодержание этих углей за немногим исключением выходит далеко за допустимый предел.

Из коксовых пластов удовлетворяют требованиям только два пласта Внутренний I и II, из некоксуемых — пласт Характерный. В некоторых случаях содержание золы в пластовых пробах больше чем в рядовых, что можно объяснить только качеством набора проб и разнородом в понятии пластовой пробы².

Обогащение в тяжелых жидкостях рядовых углей проведено также Томским Механобром с весом каждой прбы 3-4 кг.

Обогащение показало, что угли дают довольно высокий процент выхода концентрата с зольностью $< 5\%$. Уголь по простиранию не однороден по своему составу. Северное крыло пласта Внутреннего IV дает выход фракции 91%, содержание золы 3,0, фосфора 0,034. Южное крыло этого же пласта дает 73,5% выхода фракции, золы—3,79%, фосфора 0,105. Выхода фракции одинаковых удельных весов различны. Обогащение в отношении фосфора для пластов Внутреннего IV, II и Горелого дало отрицательный результат, так как полученные цифры на много превышают принятый нами предел фосфоросодержания для данных углей.

Если при обогащении пластов Внутреннего I, III и Горелого происходит снижение содержания фосфора против средних данных рядовых углей (табл. 13), то у пластов Внутреннего II и Внутреннего IV южное крыло после обогащения содержит фосфора больше чем в рядовых необогащенных углях.

Благоприятные результаты получаются для пласта Внутреннего I, если прибавить к фракциям удельного веса 1,25-1,40 фракции удельного веса 1,40-1,50. Выход фракций повышается до 92,95%, зола—6,18, фосфор же увеличивается незначительно.

С достаточной уверенностью можно сказать, что фосфор находится не в породе, а в углистой массе (Внутренний I и II), так как содержание его в каждой фракции удельного веса 1,25-1,40 больше, чем во фракциях удельного веса 1,40-1,50.

Весьма желательно данные опыты обогащения провести с большим количеством материала, так как при весе пробы 3-4 кг всякие превходящие обстоятельства могут влиять на результаты.

Аралычевский и Осинковский районы

В виду трудности сообщения с рудниками, мы не могли полностью охватить обследованием угли этих районов.

Небольшое количество анализов приведено в таблице 15.

¹ Указанная цифра взята с ориентацией на Внутренние пласты.

² Набор проб производился рудничными лабораториями. Одни под пластовой пробой понимают пробу, взятую по мощности без прослоек, другие с прослойками, не выбрасываемыми при эксплуатации.

Прокляевский район

П л а с т ы	П л а с т о в ы й			Р я д о в о й			П о р о д а		
	%	%	% Р	%	%	% Р	%	%	% Р
	зола в угле	зола в угле	в угле	зола в угле	в угле	в угле	зола в породе	в породе	в породе
Пласт Внутренний I	3,86—10,46	0,0087—0,0310	0,0172	7,93—12,33	0,0131—0,0248	0,0197	83,66—91,83	0,06—0,0780	0,072
Среднее арифметическое	6,71	0,0172	8	9,76	0,0197	6	87,71	0,072	2
Число анализов	8	8		5	6		2		
Пласт Внутренний II	4,92—6,51	0,0066—0,0320	0,0147	4,25—8,59	0,010—0,0417	0,0198	84,00—86,04	0,08—0,3742	0,276
Среднее арифметическое	5,74	0,0147	8	7,19	0,0198	8	85,02	0,276	2
Число анализов	8	8		7			2		
Пласт Внутренний III	4,74—6,7	0,040—0,0926	0,0644	5,48—10,06	0,0390—0,130	0,0741	83,32—91,88	0,09—0,1176	0,1063
Среднее арифметическое	5,62	0,0644	6	7,00	0,0741	5	87,6	0,1063	3
Число анализов	5	6		4			2		
Пласт Внутренний IV	4,74—6,47	0,011—0,083	0,0588	4,59—10,90	0,061—0,1100	0,0846	87,88—90,44	0,08—0,1098	0,0974
Среднее арифметическое	5,35	0,0588	8	7,7	0,0846	4	89,16	0,0974	3
Число анализов	8	8		4			2		
Пласт Горелый	2,15—9,8	0,0212—0,0787	0,0330	2,36—6,54	0,02—0,0416	0,0339	88,78—91,66	0,07—1,7887	1,216
Среднее арифметическое	3,71	0,0330	9	4,02	0,0339	7	90,22	1,216	2
Число анализов	9	9		7			2		
Пласт Характерный	5,16—5,55	0,0081—0,0115	0,0095	5,41—13,29	0,0068—0,0176	0,0122	—	—	—
Среднее арифметическое	5,35	0,0095	2	9,35	0,0122	2	—	—	—
Число анализов	2	2		2			—	—	—
Пласт Луугинский	2,50—3,50	0,0632—0,0718	0,0675	—	—	—	—	—	—
Среднее арифметическое	3,00	0,0675	2	—	—	—	—	—	—
Число анализов	2	2		—			—	—	—
Пласт Безымянный	—	—	—	6,67—9,63	0,0896—0,0927	0,0917	—	—	—
Среднее арифметическое	12,25	0,2445	1	8,15	0,0917	2	—	—	—
Число анализов	1	1		2			—	—	—
Пласт Мощный	—	—	—	3,68—4,40	0,0262—0,0406	0,0334	—	—	—
Среднее арифметическое	5,32	0,0220	1	4,08	0,0334	2	—	—	—
Число анализов	1	1		2			—	—	—
Пласт Прокляевский II	6,14—9,50	0,0989—0,1074	0,1051	—	—	—	—	—	—
Среднее арифметическое	7,32	0,1051	3	—	—	—	—	—	—
Число анализов	3	3		—			—	—	—

ТАБЛИЦА 14

Удельный вес фракций	Выход фракций	Зольность фракций	Фосфор фракций	Суммарное содержание зола во фракциях	Суммарное содержание фосфора во фракциях
Внутренний IV Сев. крыло					
—1,25	6,90	1,99	0,025	0,137	0,002
1,25—1,30	38,30	2,26	0,023	0,866	0,009
1,30—13,5	33,40	3,75	0,057	1,25	0,019
1,35—1,40	<u>12,40</u>	6,03	0,032	<u>0,75</u>	<u>0,004</u>
	91,0			3,003	0,034
Класс 1—0 необо- гащен.	—	6,83	0,045	—	—
Внутренний IV Южн. крыло					
—1,25	1,70	3,83	0,058	0,065	0,001
1,25—1,30	27,80	2,46	0,061	0,684	0,017
1,30—1,35	20,00	6,94	0,187	1,388	0,037
1,35—1,40	<u>24,0</u>	7,79	0,208	<u>1,660</u>	<u>0,050</u>
	73,50			3,797	0,105
Класс 1—0 необо- гащен.	—	6,90	0,082	—	—
Внутренний III					
—1,25	4,47	2,57	0,070	0,115	0,003
1,25—1,30	44,94	1,86	0,019	0,896	0,008
1,30—1,35	34,46	4,87	0,008	1,680	0,003
1,35—1,40	<u>8,54</u>	9,58	0,017	<u>0,818</u>	<u>0,001</u>
	92,41			3,509	0,015
Класс 1—0 необо- гащен.	—	4,49	0,006	—	—
Внутренний II					
—1,25	8,43	2,89	0,0303	0,244	0,0025
1,25—1,30	48,56	2,74	0,0134	1,330	0,0065
1,30—1,35	19,27	4,95	0,0694	0,95	0,0134
1,35—1,40	<u>11,67</u>	11,53	0,0538	<u>1,34</u>	<u>0,0063</u>
	87,93			3,86	0,0287
1,40—1,45	5,54	16,18	0,0548	0,89	0,003
1,45—1,50	<u>1,86</u>	20,83	0,0405	<u>0,39</u>	<u>0,0007</u>
	95,33			5,14	0,0324
Класс 1—0 необо- гащен.	—	6,36	0,0308	—	—

Продолжение таблицы 14.

Удельный вес фракций	Выход фракций	Зольность фракций	Фосфор фракций	Суммарное содержание зола во фракциях	Суммарное содержание фосфора во фракциях
Внутренний I					
<—1,25	6,71	2,14	0,0091	0,143	0,0006
1,25—1,30	20,70	2,82	0,0118	0,584	0,0024
1,30—1,35	38,20	4,05	0,0179	1,547	0,0068
1,35—1,40	15,40	7,68	0,0088	1,182	0,0013
	81,01			3,456	0,0111
1,40—1,45	7,40	11,25	0,0139	0,832	0,0010
1,45—1,50	4,54	19,61	0,0175	0,890	0,0008
	92,95			5,178	0,0129
Класс 1—0 необо- гащен	—	6,09	0,0140	—	—
Горелый					
<—1,25	1,36	1,32	0,022	0,018	0,0003
1,25—1,30	21,86	1,07	0,0098	0,233	0,0021
1,30—1,35	75,24	1,59	0,042	1,132	0,0292
1,35—1,40	2,96	6,85	0,076	0,203	0,0022
	99,42			1,586	0,0338
Класс 1—0 необо- гащен	—	3,61	0,020	—	—

Араличевский район

ТАБЛИЦА 15

	Пластовый	
	% % Золы в угле	% % Р. в угле
Пласт Пятый	6,35—9,60	0,0280—0,0510
Средн. арифметич.	8,44	0,0418
Число анализов	3	3
Пласт Второй	14,24—15,67	0,0290—0,1744
Средн. арифметич.	14,95	0,1017
Число анализов	2	2
Пласт Первый	4,61—4,75	0,0786—0,0873
Средн. арифметич.	4,68	0,0829
Число анализов	2	2
Осиновский район		
Пласт Третий	3,90—7,24	0,0147—0,0260
Средн. арифметич.	4,86	0,0216
Число анализов	4	4
Пласт Ельбанский	—	—
Средн. арифметич.	3,82	0,0095
Число анализов	1	1

Если мы примем для Араличевского района содержание летучих в 10% и для Осиновского в 26 то для получения кокса с содержанием фосфора 0,03%, эти угли должны иметь для первого 0,024 и второго 0,022% Р.

Как видно по таблице 15 этому требованию удовлетворяют только угли Осиновского района.

Закключение

1. Угли Анжеро-Судженского района мало фосфористы, за исключением пласта Коксового. При обогащении понижается содержание золы и фосфора.

2. Угли Кемеровского района также мало фосфористы, но при повышении зольности, фосфоросодержание выходит за допустимый предел. Угли нуждаются в обогащении. Из пластов вновь эксплуатируемых и предполагаемых для коксования неудовлетворительны по фосфоросодержанию пласт Новый и Алыкаевский I.

3. Ленинский район. Рядовые угли по фосфоросодержанию не удовлетворяют требованиям Магнитостроя и нуждаются в обогащении.

4. Прокопьевский район. Из коксовых пластов без обогащения могут идти только пласты Внутренний I и II. Остальные коксовые пласты содержат фосфора значительно выше допустимого предела. Обогащение пласта Внутреннего II, IV и Горелого не дает по данным опытам ожидаемого эффекта в отношении снижения фосфоросодержания до требуемого предела. Хорошо поддается обогащению пласт Внутренний III. Фосфор в этих углях, видимо, в большей своей части содержится в угле.

5. Араличевский и Осиновский районы. Угли Араличевского района превышают допустимый предел фосфоросодержания.

Угли Осиновского района мало фосфористы.

Опыты обогащения необходимо повторить с большим количеством угля с определением фосфора до и после обогащения для того, чтобы точно установить степень влияния обогащения на снижение фосфоросодержания в углях.

Г. А. ЗИЛЬБЕРГ, Д. В. ЕРМУВЕРИЧ

(Аналитическая лаборатория НИУИ)

СОДЕРЖАНИЕ ХЛОРА В УГЛЕ И МЕТОДЫ ЕГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ

Просматривая русскую литературу, имеющуюся в нашем распоряжении, мы, за исключением одной статьи В. Г. Бочарова¹ «К вопросу образования хлористых соединений при коксовании углей и баланс», нигде больше не встретили упоминаний о присутствии и определении хлора в угле.

Вопрос этот представляет некоторый интерес не только для углей, идущих на коксование, но и для энергетических.

Во время процесса коксования и сжигания хлор почти целиком переходит в коксовый газ.

Присутствуя в угле в относительно больших количествах в виде довольно легко летучих соединений, он может вредно действовать на стенки камер коксовых печей, а также и на железную аппаратуру, встречающуюся на пути газа.

¹ Ж. Х. Пр. 1930, № 4.

Исследуя английские угли, Н. Ter Meulen 1 в Йоркширских углях констатировал 0,46% Cl.

Продолжая свои исследования на образцах угля различных стран, он нашел в них 0,03-0,33% Cl.

О содержании Cl в углях Кузнецкого бассейна нет никаких данных и поэтому мы решили провести ряд систематических наблюдений главным образом над пластами, идущими на коксование.

В виде первого сообщения мы приводим в нижеследующих таблицах содержание Cl в некоторых Ленинских углях.

Извлечение хлора велось двумя способами:

1. Выщелачиванием водой при нагревании.
2. Сплавлением со смесью Эшка.

Методика первого способа следующая:

Тонко измельченный уголь (пропущен через сито в 6400 отверстий на кв. см), обрабатывался водой в Эрленмейеровских колбах с обратным холодильником в течение пяти суток при слабом кипении.

После выщелачивания уголь был отфильтрован и промыт. Промывные воды присоединены к общему фильтрату.

В одной части раствора Cl определялся по Мору, в другой части—весовым методом, путем осаждения AgNO_3 .

Для контроля этих двух методов мы определяли Cl в том же угле, сплавляя его со смесью Эшка с последующим осаждением AgNO_3 .

Полученные результаты видны из таблицы 1.

Болдыревский пласт

ТАБЛИЦА 1

№№ проб.	Метод извлечения	Об'емн.	Весов.
1742	Выщелачивание	0,13	0,15
	Сплавлением	0,26	0,32
1745	Выщелачивание	0,11	0,10
	Сплавлением	0,25	0,32

Так как при выщелачивании водой извлекается только часть хлористых соединений и не было достаточного схождения результатов между об'емным и весовым определениями, мы перешли к извлечению Cl из угля сплавлением и колориметрическому его определению.

Сплавление со смесью Эшка производилось таким образом:

Навеска тонко измельченного угля тщательно перемешивалась в тигле с 2-3 кратным количеством смеси Эшка.

Сверху все это покрывалось чистой смесью Эшка и прокаливалось в электрическом муфеле при температуре 850°C .

После охлаждения сплав выщелачивался разбавленной HNO_3 , нагревался до кипения и после отстаивания был отфильтрован.

Фильтрат в мерной колбе доводили до 500 куб. см.

В одной части раствора Cl определялся весовым путем, в другой части колориметрически. За отсутствием колориметра, операции проводились в двух цилиндрах одинаковой емкости и окраски стекла. В цилиндры приливали по $3 \text{ см}^3 \text{AgNO}_3$, в один из них добавляли дистиллированной воды до определенной метки, в другой испытуемого раствора до такого же уровня. В последнем появлялось помутнение от образовавшегося AgCl .

¹ Рес. 44, № 9. 938 1929 г.

Из пипетки емкостью 1 куб. см. с делением 1/100 в первый цилиндр при помешивании вносился 1/10 N раствор NaCl до наступления одинаковой окраски со вторым цилиндром.

По количеству пошедшего 1/10 N раствора NaCl для получения одинакового окрашивания вычислялось количество хлора в испытываемом растворе.

Колориметрическое определение показало, что этим методом гораздо удобнее и проще пользоваться во время работы и к тому же он обладает достаточной точностью. Результаты анализов даются в таблице 2.

ТАБЛИЦА 2

№№ проб.	П л а с т	% % содержание	
		Весов	Колори- метр.
1102	Болдыревский пластовой .	0,32	0,28
1111	„ „ . .	0,29	0,32
1123	„ рядовой . .	0,15	0,14
1369	„ пластовой .	0,18	0,17
1370	„ „ . .	0,16	0,16
1863	„ „ . .	0,30	0,29
6891	„ „ . .	0,23	—
1112	Майеровский „ . .	0,19	0,17
1403	„ „ . .	0,22	0,23
1741	„ „ . .	0,15	—
1895	„ „ . .	0,13	0,14
1896	„ „ . .	0,18	—
1898	„ „ . .	0,27	0,27

Содержание такого относительно большого количества Cl — 0,15-0,32 в угле, естественно, может отражаться на сроке работы коксовых печей и аппаратуры завода и требует соответствующих наблюдений на самых коксовых установках.

К. С. КУРЫНДИНА и М. П. КОЧНЕВА

(Лаборатория полукоксования НИУИ)

СМОЛА КЕНДЕРЛЫКСКИХ СЛАНЦЕВ

Нами произведено исследование смолы, полученной из Кендерлыкских сланцев экспедицией Семипалатинского губсовнархоза в 1928 году.

Смола хранилась около 2 лет в плохо закупоренном бидоне, — наиболее летучие части в таких условиях должны были испариться.

На дне бидона отстоялось значительное количество подсмольной воды (щелочной реакции) и осадок осмолившихся хлопьевидных частиц.

Судя по имевшемуся в институте отчету химика М. В. Вологодина, производившего перегонку сланцев, смола получалась в железной ре-

торте кустарным способом; температура процесса не измерялась; реторта сильно пропускала.

« В силу изложенных причин упомянутый отчет М. В. Вологодина не дает истинного баланса продуктов сухой перегонки Кендерлыкских сланцев, а исследуемый нами продукт не мог дать точной характеристики смолы этих сланцев.

Поэтому, проводившаяся работа, одна из первых в нашей лаборатории,—была преимущественно опытом, знакомящим с методикой технологического анализа продуктов полукоксования.

И лишь когда работа показала, что исследуемая смола имеет значительную ценность, и когда представилась к этому техническая возможность,—нами были проведены опыты сухой перегонки Кендерлыкских сланцев в более благоприятных и точных условиях.

Эти опыты в значительной степени заполняют пробелы в общей характеристике продуктов сухой перегонки Кендерлыкских сланцев.

Технический анализ образца Кендерлыкских сланцев; подвергнутого перегонке, дается в таблице 1.

ТАБЛИЦА 1

	W _p	W _л	A _л	V _л	S _л	N	Примечание
Кендерлыкский сланец . .	4,21	4,07	59,72	24,45	2,03	3,96	Сланец предоставляет плотные слоистые куски темно-серого цвета, большего удельного веса и твердости.

Полукоксование этого же образца сланца в алюминиевой реторте Фишера дало следующие результаты:

ТАБЛИЦА 2

Загруз. сланцев	Смолы		Под-смольной воды		Воды разложени.		Полукок-са		Газа и потерь		Примечание
	Гр.	%	Гр.	%	Гр.	%	Гр.	%	Гр.	%	
20 Гр	3,45	17,3	1,55	7,8	—	3,78	14,25	70,77	0,85	4,2	Реакция подсм. воды—щелочи. Полукокс черного цвета, неспекающийся

Результаты полукоксования в железной реторте¹ сведены в таблицу 3.

ТАБЛИЦА 3

№ опыта	Загруз. сланца	Смолы		Под-смольной воды		Воды разложени.		Полукок-са		Газа потерь		Примечание
		Гр.	%	Гр.	%	Гр.	%	Гр.	%	Гр.	%	
2	200	26,60	13,30	15,00	7,50	—	3,30	147,4	73,7	12,0	5,5	Реакция воды—нейтральная. Полукокс черный, не спекающийся.
3	200	24,72	12,36	15,28	7,64	—	3,40	148,0	74,0	12,0	6,0	
4	200	30,40	15,20	14,60	7,30	—	3,10	143,5	11,35	11,5	5,75	

¹ Описание реторты дано в работе К. С. Курындина и Е. Н. Лоскутовой „Краткая характеристика продуктов полукоксования сланцев Н. Игнашевского района“. Журн. „За уголь Востока“ № 5 за 1931 г.

Условия перегонки в железной реторте:

Подогревание до 440° —1 ч. 30 мин.

Перегонка в пределах $440-480^{\circ}$ С (490° С)—1 час—1 ч. 30 м.

Общая продолжительность опыта— $2\frac{1}{2}$ -3 часа.

Полученная нами смола—легко подвижная, черная жидкость, неприятного запаха.

$$\text{Удельный вес ее} - d_{4}^{19} = 0,867$$

64,58 грамма смолы были обработаны последовательно 5%-ой NaOH и 7%-ой H_2SO_4 , отмыты водой до нейтральной реакции и высушены над Na_2SO_4 .

Получено нейтральной смолы 53,90 г.—83,6% от исходной сырой смолы.

Потерь при обработке = 16,5%.

$$\text{Удельный вес нейтральной смолы} \quad d_{4}^{21} = 0,853$$

Для определения фракционного состава, нейтральная смола была перегнана с дефлегматором Глинского. Результаты даны в таблицах 4, 5, 6, 7.

Фракционный состав бензина—(фракции до 200° С.)

ТАБЛИЦА 4
Загружено 50,99 гр.

№№ п/п	Наименован. фракций	Выход в граммах	Выход в весовых %	П р и м е ч а н и е
1	До 200°	14,02	27,5	Начало кипения 61° С; до 120° дестиллат бесцветен.
2	200— 300°	11,53	22,6	С 120° —дестиллат желтый.
3	выше 300°	24,29	47,6	С 140° —дестиллат коричн. цвета
4	потерь при перегонке	1,15	2,3	Остаток выше 300° вязок при обыкновенной температуре.

Фракционный состав бензина (фракция до 200° С) по Энглеру

ТАБЛИЦА 5

Темпера тура кипения	До 60°	До 80°	До 100°	До 120°	До 140°	До 160°	До 180°	До 200°	Остаток	Потери	Примечание
В объем%	—	8,9	23,8	35,7	50,6	68,5	80,0	95,2	4,8	—	Нач. кипения 65° С

Фракция до 200° С очищена 1% технич. H_2SO_4 удельного веса—1,84, отмыта $\text{NaOH}\cdot\text{SO}_4$ и водой до нейтральной реакции, перегнана с водяным паром, высушена над $\text{CaO}\cdot\text{Na}_2$.

Очищенный продукт светло-желтого цвета крекинг-бензина, при стоянии на свету окраски не меняет.

Удельный вес очищенного бензина —

$$d_{4}^{20} = 761, \text{ анилиновая точка } ^1 = 38,1^{\circ} \frac{(1 \text{ объема продукта})}{1,8 \text{ объема анилина}}$$

Иодное число — 134,7.

Сравнение фракционного состава бензина сланцев с крекинг-бензинами некоторых нефтепродуктов дается в таблице 6:

¹ В данном случае и в последующих определениях мы пользовались анилином ст. заст. = $6,6^{\circ}$ С.

ТАБЛИЦА 6

	d ₄ ¹⁵	Фракционный состав										Нач. кипения	Конеч кипения
		До 60° об. %	До 80° об. %	До 100° об. %	До 120° об. %	До 140° об. %	До 160° об. %	До 180° об. %	До 200° об. %	Остаток об. %			
Бензин Кендер-лыкск. сланца . .	0,766	—	8,9	23,8	35,7	50,6	68,5	80,0	95,2	4.8	65°	—	
Крэкинг-бензин парафин дестиллята	0,741	—	8,0	24,0	44,0	62,0	78,0	87,0	91,0	—	—	—	
Крэкинг-бензин Грознен. парафин мазута	0,741	3%	10	24,0	31,0	50,0	71,0	85,0	94,0	2	45°	215°	

Фракционный состав полученного нами керосина — (фракции 200-300° С) дается в таблице 7:

ТАБЛИЦА 7

Температура кипения	До 200°	До 220°	До 240°	До 260°	До 280°	До 300°	Остаток	Потери	Примечание
В объем % . . .	—	28,7	53,3	73,7	90,2	96,7	1,64	1,64	Нач. кипен 200° С.

Неочищенный керосин темно-коричневого цвета с неприятным запахом сернистых соединений. Очищен 2% H_2SO_4 100%-ой крепости, отмыт $aONH$ реакции, перегнан с паром, и водой до нейтральной высушен над $CaCl_2$. Очищенный продукт светло-желтого цвета со слабым и неприятным запахом.

Константы очищенного керосина:

$d_4^{20}=0,829$; анилиновая точка=46,3°С; иодное число=89,4.

Даем для сравнения фракционный состав крекинг-керосина парафинистого мазута (таблица 8):

ТАБЛИЦА 8

	d ¹⁵ ₄	Анил. точка	Нач. кип.	Фракционный состав							
				До 300°	До 220°	До 240°	До 260°	До 280°	До 300°	Остаток	Потери
				об. %	об. %	об. %	об. %	об. %	об. %	об. %	об. %
Керосин Кендер- лыкск. слан- ца	083,3	46,3°	—	—	28,7	53,3	73,7	90,2	96,7	1,6	1,6
Крэкинг- керосин па- рафин. ма- зута	—	56,4°	192°	—	30,6	60,0	79,5	90,0	97,1	2,0	0,9

Фракция выше 300° С представляет собой темное, вязкое масло, ближе не исследовалась.

Полукок — черный, неспекающийся.

Технический анализ полукокса Кендерлыкского сланца:

ТАБЛИЦА 9

	W _л	A _л	V _л	S _л
Полукок Кендерлыкского сланца	0,53	78,13	5,67	0,86

Переходим к изложению результатов исследования смолы, полученной экспедицией Семипалатинского Губсовнархоза.

Проба смолы на перегрев:

Проба Фишера на нафталин дала отрицательный результат—нафталина не обнаружено.

Проба на удельный вес фракций 200-300° и выше 300°; на растворимость фракции выше 300° в петролейном эфире¹ не дала определенных указаний: удельный вес фракций меньше 1; в петролейном же эфире фракция выше 300° полностью не растворяется, дает значительный осадок.

Удельный вес высушенной над Na₂SO₄ смолы:

$$d_4^{20}=0,857$$

Для определения фракционного состава, 57 грамм смолы были перегнаны из колбы Вюрца.

Результаты приводятся в таблице 10.

ТАБЛИЦА 10

№№ п/п	Наименование фракций	Выход в грамм.	Выход в % %	П р и м е ч а н и е
1	До 200°	19,0	33,3	Начало кипения 105° Фр. до 200°—желтая
2	200 - 300°	24,5	43,1	Фр. 200—300° окрашена в красно-желтый цвет.
3	300 344°	7,0	12,2	Фр. 300—344° окрашена в темно-красный цвет.
4	Остаток выше 344°	6,0	10,5	При 344°—начало разложения.
	Потери —	0,5	0,9	

200 грамм смолы были последовательно обработаны 5 N раствором NaOH и 7% H₂SO₄, отмыты водой до нейтральной реакции, высушены над CaCl₂.

Получено: фенолов (разложением щелочной вытяжки при помощи CO₂—3,23 г.—1,62%.

Кислот—2,34 гр.—1,2%.

Оснований—11,10 гр.—5,5%.

Нейтральной смолы 168,97 гр.—34,50%.

Количество асфальтенов определено в 0,96%.

Количество карбоидов „ в 0,23%

Потерь при обработке „ 6,00%

¹ Ф. Фишер.—„Искусственное получение жидкого топлива“, стр. 23-24.

ТАБЛИЦА 11

	Весово %	П р и м е ч а н и е
Асфальтенов	1,0	Цифры округлены до 0,1 %
Карбондов	0,2	
Кислот	1,2	
Фенолов	1,6	
Оснований	5,5	
Нейтральной смолы . . .	84,5	
Потерь при обработке . .	6,0	

Выделенные кислоты — твердая, темно-коричневая масса, с довольно сильным запахом, напоминающим запах масляных кислот; ближе не исследовались.

Фенолы—жидкое, вязкое, темно-коричневого цвета масло с характерным запахом «черной карболки»; ближе не исследовались.

Основания — чернубурая жидкость с характерным запахом. Результаты перегонки (из колбы Бюрца) даны в таблице 12.

ТАБЛИЦА 12
Загружено 10—89 грамм

№№ п/п	Наименование фракций	Выход в грамм.	Выход в весов. %	П р и м е ч а н и е
1	165,8—250°	2,46	22,6	I фр.—светло-желтого цвета с запахом хинолина, главная масса перешла в пределах 190—250°C.
2	250—300°	3,20	29,4	
3	300—345°	3,78	34,7	II фр.—желто-оранжевого цвета, неприятного резкого запаха.
4	Остаток	0,93	8,6	III фр.—темно-красного цвета с неприятным резким запахом. Остаток—черный, вязкий.
	Потери	—	4,7	

Полученные в результате перегонки оснований фракции ближе не исследованы.

Нейтральная смола. Удельный вес: $d_4^{19}=0,842$

Фракционный состав нейтральной смолы приводится в таблице 13.

100 гр. нейтральной смолы перегнаны с 3-х шариковым дефлегматором Глинского.

ТАБЛИЦА 13

№№ п/п	Наименование фракций	Выход в граммах	Выход в весов. %	П р и м е ч а н и е
1	До 200°	54,13	33,81	Начало кипения 83°С. До 120°—десстилат бесцвет.
2	$d_4^{15}=0,777$ 200—300°	54,56	34,10	
3	300—357°	35,93	22,51	Свыше 120°—десстилат желто-зеленого цвета. Во фр. 300—357° при охлаждении до 5°С—выпадает парафин.
4	357—остаток	12,35	7,71	При 357°—начинается разложение Остаток выше—357° вязок при комнатной температуре.
	Потери при перегонке	3,03	1,90	

Бензин фракция до 200° С. $d_4^{18}=0,775$; $d_4^{15}=0,777$

Докторская проба дала положительный результат на присутствие серы.

Количество смол — 26 мг в 100 куб. с., т.е. — 0,034% весовых.

52,85 бензина были обработаны 1% (весовым) технической H_2SO_4 отмыты щелочью и водой до нейтральной реакции и, с целью избежать разложения диалкил эфиров и их солей, растворенных в бензине — перегнаны с водяным паром, высушены над $CaCl_2$. Получено очищенного бензина 50,05 г, потерь при обработке 5,3%¹.

Докторская проба дала теперь отрицательный результат на присутствие серы.

Константы очищенного бензина:

$d_4^{20,5}=0,773$; $d_4^{15}=0,777$;

ачилиновая точка=35,7 $\frac{1,7 \text{ об. анилина}}{\text{пр.}}$
иодное число=111,2.

Смол — 24 мг. в 100 куб. см., т.е. 0,03%.

Фракционный состав бензина, определенный перегонкой из колбы Вюрца, дан в таблице 14.

ТАБЛИЦА 14

Температура кипения	До 60°	До 80°	До 100°	До 120°	До 140°	До 160°	До 180°	До 200°	Остаток	Потери	Примечание
В объем %	—	—	3,0	5,6	23,0	53,0	76,0	89,0	10,2	0,8	Начало кипен. 93° Конец кипен. 226° С

Химический состав бензина. Ароматические и непредельные углеводороды бензина были определены по способу Moog¹ и Hobson².

Нафтеновые—по методу Tizard¹ и Marschall²

46,32 гр. бензина были перегнаны из колбы Вюрца.

Данные перегонки приведены в таблице 15.

ТАБЛИЦА 15

№№ п/п	Наименование фракций	Выход в граммах	Выход в %	Примечание
1	До 95° С	—	—	Начало кипения 93° С
2	95—122°	3,21	6,93	Бесцветна
3	122—150°	15,45	33,45	Бесцветна
4	150—200°	24,23	52,31	Слабо окрашена
5	выше 200°	3,10	6,70	
6	Потери	0,33	0,70	

На основании данных таблицы 15—средний молекулярный вес моноолефинов бензинов можно принять равным 131,8.

¹ В заводских условиях потери будут еще ниже.

² Саханов и Теличев—„Крэкинг в жид. фазе“, стр.—190—191, 198.

Содержание непредельных бензина (по иодному числу) равно, следовательно, 57,8%.

Для удаления непредельных и ароматических углеводородов бензин был трижды обработан 98% H_2SO_4 отмыт щелочью и водой до нейтральной реакции и перегнан из колбы Вюрца, для отделения от полимеров, до 203° С.

Данные перегонки приведены в таблице 16.

ТАБЛИЦА 16
Загружено 26,64 гр.

№№ п/п	Наименование фракций	Выход в граммах	Выход в весов. %	П р и м е ч а н и е
1	До 95°	—	—	Фракция 150—203° пахнет SO_2 и по- этому перегнана еще раз с паром.
2	95—122°	0,96	3,6	
3	122—150°	5,08	19,1	
4	150—203°	10,17	38,2	
	Остаток	10,08	37,8	
	Потери		0,35	

Константы бензица, лишенного непредельных и ароматики:

Анилиновая точка=71,9° С. $\frac{1 \text{ об'ем прод.}}{1,3 \text{ об'ем анилина}}$; иодное число=0

Таким образом, общее повышение анилиновой точки после удаления ароматики и непредельных равно (71,9—35,7°—36,2° С).

Повышение, обусловленное присутствием непредельных= $\frac{57,8}{2,59}$ 22,3°

(Коэффициент — 2,59 показывает, что повышение анилиновой точки на 1° С соответствует удалению—2,59% моноолефинов).

Повышение анилиновой точки, обусловленное удалением ароматических углеводородов, равно след.: (36,2°—22,3°)=13,9°.

На основании данных таблицы 15 средний коэффициент для ароматических углеводородов нашего бензина можно принять=1,42².

Следовательно, содержание ароматических углеводородов в бензине равно

$$(13,9 \times 1,42) \% = 19,7 \%$$

Для определения нафтеновых углеводородов по методу Tizard'a и Marschall'a бензин, лишенный ароматики и непредельных и освобожденный от полимеров, перегнан из колбы Вюрца.

Результаты даются в таблице 17.

ТАБЛИЦА 17
Загружено 13,62 г.

№№ п/п	Наименование фракций	Выход в граммах	Выход в весов. %	П р и м е ч а н и е
1	95—122°	2,59	19,0	
2	122—150°	3,88	28,5	
3	150—200°	6,10	49,1	
4	Остаток и потери	1,05	3,4	

¹ Саханов и Тиличев—„Крекинг в жидкой фазе“, стр. 191.

² Саханов и Виравянц—„Нефт. Хоз-во“ № 9, 1928 г.

Как видно из таблицы 17 — выход фракции 95-122° С (в процентах к дистиллату) увеличился, по сравнению с данными перегонки в таблице 16, за счет уменьшения фракций 122-150° и 150-200°, что объясняется, повидимому, удалением высоко-кипящих полимеров.

Общий выход фракций от 95° до 200° остался практически одинаков (97,9% и 96,6%) как при первой, так и при второй перегонке.

Для фракций 1, 2, 3 были определены анилиновые точки:

ТАБЛИЦА 18

№№ п/п	Наименование фракций	Отношен. продукта к колич. анилина	Анилин. точка	П р и м е ч а н и е
1	95—122°	1:0,7	70,5°	
2	122—150°	1:0,7	72,3°	
3	150—200°	1:0,6	75,0°	

Пользуясь анилиновыми точками метановых углеводородов соответствующих температур кипения¹⁾ и найденными анилиновыми точками вычисляем депрессии, обусловленные присутствием нефтяных углеводородов в данных фракциях.

На основании депрессий, фракционного состава (по таблице 17) и соответствующих коэффициентов для повышения анилиновых точек, вычисляем процент нафтяных в бензине, лишенном ароматических и непредельных углеводородов.

ТАБЛИЦА 19

№№ п/п.	Наименов. фракций	к фр. к бензину	Анил. точ- ка найден- ная	Анил. точ- ка метан. углевод	Депрессия	Коэффици- ент	% нафтяных		Примечание
							К фр.	К бен- зину	
1	95—122°	19,7	70,5°	73,0	2,5	3,3	8,25	1,35	Отнесено к бен- зину, лишенн. аро- матики, и непре- дельных
2	122—150°	29,5	72,3	73,2	0,9	5,0	4,5	1,32	
3	150—200°	50,8	75,0	78,6	3,6	5,0	18,0	9,14	
	95—200°	100	—	—	—	—	—	12,11	

Общее количество нафтяных во фракции до 200° С, лишенной ароматики и непредельных=12,11%. Процент нафтяных в исследуемом нами бензине $\frac{(100-57,8-19,7) \times 12,11}{100} = 2,73\%$

Химический состав бензина можно, следовательно, принять в целом таким (таблица 20):

ТАБЛИЦА 20

	%	П р и м е ч а н и е
Непредельных	58	Ароматический эквивалент вычислен- ным по правилу Ricoardo =31,8
Ароматических	20	
Нафтяных	3	
Метановых	20	

¹ Саханов и Вирабянц—„Нефт. Хоз-во“ № 9, 1928 г.

Нужно напомнить здесь, что метод иодных чисел, наиболее точный и распространенный из существующих, дает обычно все же несколько преувеличенные цифры, а коэффициент анилин-точки для определения нафтенов во фракциях выше 150° дает для содержания этих углеводородов лишь ориентировочные цифры.

Керосин — фракция 200-300° С, 34,10% от нейтральной смолы, красно-коричневая жидкость, удельного веса $d_4^{19,5}=0,846$; $d_4^{15}=0,849$

Докторская проба на серу дала положительный результат. Керосин очищен 2% H_2SO_4 98%-ой крепости, отмыт щелочью и водой до нейтральной реакции, перегнан с паром, высушен над $CaCl_2$. Потеря при очистке керосина=6,27%.

Очищенный керосин светло-желтого цвета, окраска его при стоянии на цвету не меняется. Докторская проба на присутствие серы отрицательна.

Константы очищенного керосина:

$$d_4^{19,5}=0,844; d_4^{15}=0,847$$

$$\text{Анилиновая точка}=45,2 \frac{\text{Об'ем продукта}}{2,3 \text{ об'ем анилина}}, \text{ Иодное число}=69,1$$

Для сравнения приводим константы крекинг-керосинов некоторых нефтепродуктов (таблица 21).

ТАБЛИЦА 21

К е р о с и н	d_4^{15}	Анилин. точка	Иодное число	П р и м е ч а н и е
Фр. 200—270° крекинг керосина (Грозн.) . .	0,819	57,4	60,5	П/очистки 1% (98%-ой крепости) H_2SO_4
Фр. 200—270° крекинга парафинист. мазута . .	0,819	56,4	61,44	
Керосин смолы Кендерлыкского сланца .	0,847	45,2	69,1	П/очистки 2% (98%-ой крепости) H_2SO_4

Фракционный состав керосина определен перегонкой из колбы Бюрца:

ТАБЛИЦА 22

	До 200°	В о б ' е м % %							Примечание
		До 220°	До 240°	До 260°	До 280°	До 300°	Оста- ток	По- тери	
$d_4^{15}=0,847$	—	8,0	34,0	68,0	87,0	98,0	1,6	0,4	Нач. кипен. 208° С.

Химический состав керосина: Керосин дважды обработан равными объемами H_2SO_4 , содержащей около 2% свободного SO_3 , при температуре 50-60° С.

Продукт обработки отмыт щелочью и водой до нейтральной реакции и, для удаления полимеров, перегнан под вакуумом в пределах 86-152° при 21 мм. В полученном продукте анилиновая точка 84,2°

$$\frac{1 \text{ об'ем продуктов}}{0,8 \text{ об'ема анилина}}, \text{ Иодное число} = 0.$$

Из 31,42 грамм керосина после такой обработки получено — 6,67 г. Удалено ароматических и непредельных—78,8%.

Для определения фракционного состава керосина, лишенного непредельных и ароматических, проведена его перегонка из колбы Бюрца (таблица 23):

ТАБЛИЦА 23

Загружено—6,43 гр.

№№ п.п.	Наименование фракций	Выход в граммах	Выход в весов. %	П р и м е ч а н и е
1	211—250°	3,63	56,5	Нач. кип. 211° С
2	250—300°	2,72	42,3	
3	Потери	0,08	1,2	

Анилиновая точка фр. 211—250° С=83,6 ($\frac{1 \text{ об'ем продукт.}}{0,8 \text{ об'ем анилина}}$)

Анилиновая точка фр. 250—300°=85,8 ($\frac{1 \text{ об'ем продукт.}}{0,9 \text{ об'ем анилина}}$)

По критическим температурам растворения в анилине метановых углеводов¹⁾ соответствующих температур кипения и найденным анилиновым точкам вычислены депрессии, обуславливаемые присутствием в данной фракции нафтенов (таблица 24):

ТАБЛИЦА 24

№№ п.п.	Наименование фракций	Найден. анилин. точка	Анилин. точка метановых углей	Депрессия
1	200—250°	83,6	85,8	2,2
2	250—300°	85,8	93,0	7,2

На основании депрессий, фракционного состава (по табл. 22) и соответствующих коэффициентов для повышения анилиновых точек²⁾, вычисляем процент нафтенов в керосине. Результаты показаны в таблице 25.

ТАБЛИЦА 25

№№ п.п.	Наименован. фракций	% фракции к керосину, лишен. аро- матики и не- предельных	Депрес- сия	Кэффи- циент	% нафте- нов к фракции	% нафтенов к керосину, лишенн. аро- матики и не- предельных	Приме- чание
1	200—250°	56,5	2,2	5	11,0	6,2	
2	250—300°	43,5	7,2	5	36,0	15,7	
3	200—300°	—	—	—	—	21,9	

Процент нафтенов в керосине = $(\frac{10^{\circ}-78,8}{100}) - 21,9 = 4,6$

Химический состав керосина дается таблицей 26.

¹ Данных Сахановым и Вирабянц в „Неф. Хоз-во“ № 9, 1928 г.

² Саханов и Вирабянц „Неф. Хоз-во“ № 9, 1928 г.

	% к керосину	П р и м е ч а н и е
Непредельных и ароматических	79	Процент непредельных и ароматических должен быть несколько меньше, так как сюда вошли и потери при обработке (3—5%).
Нафтенowych	5	
Метановых	15	

Еще раз указываем, что данные о содержании нафтеных имеют лишь ориентировочный характер в силу недостаточной точности приводимых в литературе коэффициентов анилиновой точки для фракции выше 150° С.

Парафин. Фракция 300-357° С — 22,45% от смолы—красно-коричневая жидкость со слабым запахом.

Удельный вес ее.

$$d_4^{17,5}=0,898$$

При охлаждении выделяет парафин. Из 25,95 гр. фракции 300-357°С пятикратным весовым количеством ацетона при температуре 10°С высажено — 1,84 гр. довольно белого парафина.

Содержание парафина: 7,1% к фракции — 1,69% к нейтральной смоле, 1,3%—к сырой смоле.

Температура плавления сырого парафина=34,8° С.

Кислотное число=0.

Число омыления=0.

Обеспарафиненная фракция 300-357° освобождена от ацетона и перегнана в вакууме. Получено 20,52 г продукта, кипящего в пределах 116°-210° С (при 18 мм), представляющего легко подвижную, сначала зелено-желтую, затем темнеющую при стоянии жидкость. 20,11 г этого обеспарафиненного масла очищены двумя весовыми процентами 100%-ой H₂SO₄.

Продукт обработки промыт водой, щелочью, водой до нейтральной реакции, высушен над СаС₂ и вновь перегнан над вакуумом в пределах 123-203° при 13 мм. Получено очищенного масла—17,87 гр.—68,9% к фракции 300-357° С.

Очищенное таким образом обеспарафиненное масло — легкоподвижная жидкость желтого цвета с зеленой флуоресценцией, не изменяет цвета при стоянии.

Константы очищенного масла:

$$d_4^{18}=0,899$$

$$\text{Анилиновая точка}=58,8 \left(\frac{\text{Объем продукта}}{3,2 \text{ объема анилина}} \right)$$

Иодное число=45,84.

Кислотное число=1.00 или 0,07% на SO₃

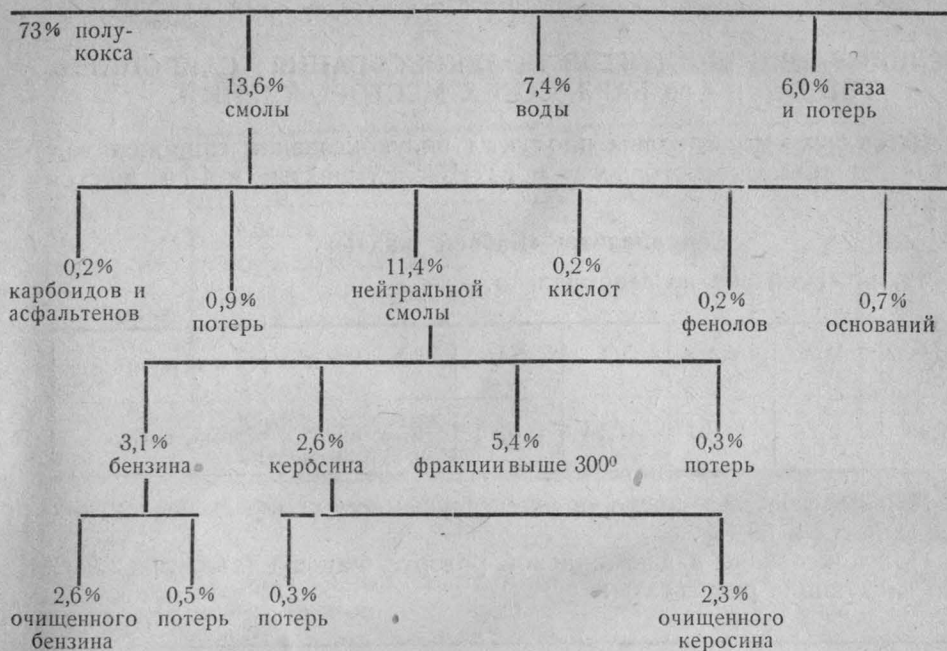
Константы масла указывают на большой процент в нем ароматических и непредельных и на довольно большую кислотность.

Остаток выше 357° С — мазут составляет 6% от нейтральной смолы, ближе нами не исследовался.

БАЛАНС ПРОДУКТОВ СУХОЙ ПЕРЕГОНКИ

КЕНДЕРЛЫКСКИЙ СЛАНЕЦ

100%



Выводы:

1. Выход полученной нами из кендерлыкских сланцев смолы = 12-15%.

2. Для удаления из смолы ее кислых и основных частей потребуется небольшой расход химикалий.

3. Состав смолы: Кислот — 1,2%. Фенолов — 1,6%. Оснований — 5,5%. Асфальтенов и карбоидов — 1,2%. Нейтральной смолы — 83,6%. Неочищенного керосина — 22,6%. Фракция выше 300° С — 47,6%.

4. В нейтральной смоле неочищенного бензина — 27,5% весовых. Неочищенного керосина — 22,6%. Фракции выше 300° С — 47,6%.

5. Для очистки бензина достаточно 1% (весового) технической H_2SO_4 , а для очистки керосина — 2% H_2SO_4 (98%-ой крепости). Процент потерь при очистке — 1-1,5% на смолу.

6. Бензин имеет хороший фракционный состав и, судя по константам и химическому составу, хорошие антидетонирующие свойства.

7. Керосин — имеет весьма благоприятный фракционный состав и, судя по химическому составу, антидетонирующие свойства.

8. Вопрос о более рациональном промышленном использовании фракций, кипящих выше 300° (а их около 50% от нейтральной смолы) требует дальнейшей разработки.

Содержание в этой фракции парафина невысокое, около 1-1,5%, от нейтральной смолы.

Обеспарафиненное масло как смазочное непригодно. Следует испытать другой путь его переработки, путь крекинга.

9) Полукоксы в виду его большой зольности и низкой теплотворной способности, не может быть использован как топливо.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ПОЛУКОКСОВАНИЯ САПРОПЕЛИТОВ 3-го и 4-го БАРЗАССКИХ МЕСТОРОЖДЕНИЙ.

Нами были исследованы продукты полукоксования сапропелитов 3-го — из «Семеновского лога» и из «Бабьей шахты» и 4-го месторождения.

Сапропелиты «Бабьей шахты».

Технический анализ сапропелита.

ТАБЛИЦА 1

W ^p	W ^a	A ^a	V ^a	S ^a	П р и м е ч а н и е
6,45	2,09	27,06	41,34	9,86	Кокс низкий, черный, вогнутый, пористый

При пересчете на сухую органическую массу содержание летучих определяется в 58,4%.

Полукоксование в алюминиевой реторте Фишера (загрузка 20 г) дало следующие результаты:

ТАБЛИЦА 2

Первичной смолы	Подсмольн. воды	Полукокса	Газы+потери	П р и м е ч а н и е
23,2%	9,5%	59,6%	7,7%	Реакция подсмольной воды—кислая. Полукокс блестящ., хрупкий.

Набор смолы производился в следующих условиях: железная, цилиндрическая реторта с загрузкой в 200 г. сапропелита; обогрев реторты—электрический (шахтная печь); температура регулировалась при помощи реостата и замерялась термометром, вставленным в медный, наполненный оловом карман реторты.

Максимальная температура—480-490° С.

Длительность перегонки—1 ч. 15 м.—1 ч. 30 м.

Наиболее интенсивное выделение смолы в температурных интервалах от 380-400° до 440-460° С.

Результат полукоксования (среднее из 7 опытов) дается в таблице 3.

ТАБЛИЦА 3

Первичной смолы	Подсмольн. воды	Полукокса	Газы+потери	П р и м е ч а н и е
20,7%	11,6%	59,4%	8,3%	Полукокс прилипает к стенкам реторты, хрупкий, блестящий, реакция подсмольной воды—кислая
20—22	11,5—12	58—60	8—8,5	

По анализам сланцев приведенным в отчете М. В. Вологдиным, теплотворная способность их 330 = 3500 кал., для полукокса она будет, понятно, меньше.

Технический анализ смолы. Удельный вес сырой смолы— $d_4^{19} = 0,900$

Воды в смоле (отгонкой с бензолом)—0,03%.

В смоле были определены кислые (обработкой 5 N щелочью) и основные (обработкой 7% H_2SO_4) части, асфальтены, карбоиды и пыль.

Результаты технического анализа приведены в таблице 4.

ТАБЛИЦА 4

Составные части смолы	% содержания
Кислых частей	7,4
Основных частей	0,9
Нейтральн. частей поглощенных при обработке щелочью и кислотой	10,4
Нейтрального масла	76,3
Асфальтенов	1,2
Карбоидов и пыли	0,5
Потерь при обработке	3,3

Нейтральная смола была высушена над $CHCl_3$. Удельный вес ее $d_4^{17} = 0,876$

326,27 г нейтральной смолы были перегнаны с 3-х шариковым дефлегматором Глинского.

Результаты приведены в таблице 5.

ТАБЛИЦА 5
Загружено 326,27 гр.

Фракция	Выход в граммах	Выход в % на нейтральн. смолу	Выход в % на сырую смолу	Примечание
До 200°	69,66	21,35	16,2	Нач. кип. 48°, до 140°
200—300°	70,59	21,64	16,4	дестиллат бесцветен
Остаток выше 300°	183,24	56,16	42,6	
Потери	2,78	0,85	—	

Бензин (фр. до 200° С). Бензин в неочищенном виде — это жидкость желтого цвета, с сильным неприятным запахом; при стоянии на дне и стенках сосуда выделяется темный осадок. Его удельный вес —

$$d_4^{15} = 0,756$$

После очистки 0,5% технич. H_2SO_4 и перегонки с паром (потери при очистке—7,9%) получен бензин слабожелтого цвета. Докторская проба—отрицательна. Удельный вес (после очистки и перегонки

$$(с паром)—d_4^{21} = 0,754; \quad d_4^{15} = 0,759^1)$$

Фракционный состав керосина (ориентировочно, перегонкой из колбы Вюрца) дается в таблице 6.

¹ Вычислено по табл. Казанкина.

ТАБЛИЦА

Температура кипения	До 80°	До 100°	До 120°	До 140°	До 160°	До 180°	До 200°	Остат.	Потери	Примечание
В объем %	3,3	10,6	32,6	51,3	71,3	85,2	93,3	5,1	1,6	Нач. кипен. 65° С.

Полученный после фракционированной перегонки бензин (до 200°) почти бесцветен, стабилен на цвет по отношению к воздуху и свету.

Константы его: $d_4^{15}=0,755$, иодное число=142,3; анилиновая точка=33,8° ($\frac{1 \text{ объем продуктов}}{1,5 \text{ объем анилина}}$) Количество „смола“ („gum.“)=0,013 %

Керосин (фр. 200-300°). В неочищенном виде керосин желтая, быстро темнеющая при стоянии жидкость. Его удельный вес—

$$d_4^{21}=0,843; d_4^{15}=0,847^1.$$

После очистки 2% (весовым) 98%-ой H_2SO_4 и перегонки с паром (потеря при очистке—9,0%) сначала желтого цвета, а при стоянии — темнеет.

Удел. вес (после очистки и перегонки с паром) $d_4^{15}=0,842$.

Фракционный состав керосина (ориентировочно, перегонкой из колбы Вюрца):

ТАБЛИЦА 7

Температура кипения	До 200°	До 220°	До 240°	До 260°	До 280°	До 300°	Остаток	Потери	Примечание
В объем	2,6	18,6	46,6	70,6	86,6	94,3	3,4	2,3	Начало кипения 197° С. Перегонка прекращена при 295° из-за разлож. остатка

После фракционированной перегонки керосин (до 300°) получил-ся сначала зеленого цвета, через несколько дней окраска его перешла в желтую, и далее видимых изменений уже не наблюдалось.

Константы керосина:

$$d_4^{15}=0,841, \text{ иодное число}=87,7, \text{ анилиновая точка}=46,0 \left(\frac{\text{объем прод.}}{2 \text{ об. анилина}} \right)$$

Остаток выше 300°. При комнатной температуре — мазеобразной консистенции.

Его удельный вес $d_4^{40}=0,935$.

В остатке было определено содержание парафина (по методу Гольде).

При перегонке до кокса отошло дистиллата—52,5% (обычно, см. дальше—80-85%).

Содержание парафина определено в 0,83% на сырую смолу. Точка плавления парафина—51°.

Полукоксы. Технический анализ полукоксы дается в таблице 8.

ТАБЛИЦА 8

A ^λ	V ^λ	S ^λ
41,74	7,98	0,93

¹ Вычислено по табл. Казанкина.

Из методических соображений один из анализов смолы тех же сапропелитов «Бабьей шахты» был проделан по-другому, часто приводимому в литературе способу, идея которого заключается в отгоне с паром легких частей смолы, с целью избежать явления разложения и конденсации. Исследуемая смола была получена в несколько иных условиях полукюксования, а именно: перегонка сапропелитов велась при отсосе газов (разрежение в 5 мм ртутного столба). Были приняты возможные меры к герметизации прибора так, что практически возможность влияния засасываемого в реторту воздуха была ничтожна. Перегонка велась при средней температуре в 482° (максимальная — 489°).

Средний (из 9 опытов) результат перегонки дается в таблице 9.

ТАБЛИЦА 9

Первичной смолы	Газового бензина	Подсмольной воды	Полукюкса	Газы+потери
20,2%	0,4%	11,8%	59,2	8,8

Удельный вес смолы, высушенной над $\text{ANa}_2\text{SO}_4\text{—d}_4^{15}=0,911$.

Общий ход анализа смолы был таков:

303,8 г смолы были подвергнуты перегонке с паром.

Результаты перегонки:

Перешло с паром (фр. I) — 81,12 г—26,7% от сырой смолы

Остаток (фр. II) — 198,5 г—85,3% „ „ „

Потеря при перегонке — 24,18 г— 8%.

Фракция I обработана обычным путем щелочью и слабой серной кислотой. Из 81,12 г. фракции получено 76,18 г нейтрального масла. Потери при обработке 4,94 г (6,1% от фракции).

Нейтральное масло было перегнано с 3-х штриковым дефлегматором Глинского.

Результаты перегонки приведены в таблице 10.

ТАБЛИЦА 10

Загружено 7618 гр.

Наименование фракции	Выход в граммах	В ы х о д в %		П р и м е ч а н и е
		К легк. фракц.	К сырой смоле	
Бензин (до 200°С)	46,69	61,3	15,4	Нач. кип. 70°
200—245°	20,06	26,3	—	
Остаток выше 245°	8,43	11,1	9,4	
Потери „ „	1,00	1,3	—	

Тяжелая фракция была разбавлена равным объемом легкого бензина и отфильтрована от осевших асфальтенов, карбонидов, пыли и нерастворимых в бензине наиболее тяжелых кислот частей.

Вес осевшего на фильтре осадка—9,3 г, т.е. 3,1% от сырой смолы.

Из фильтрата был отогнан бензин (под конец при вакууме 12 мм остат. дав. на кипящей водяной бане). Остаток обработан 5-ю объемами ацетона при—10° С, отфильтрован от выпавшего парафина, осво-

¹ Fischer und Glund „Schmierölgewinnung aus Steinkohle“ Abhan z. Kenntnis d. Kohle. Bd. I, S. 126.

божден от ацетона (под конец при вакууме), а затем, после разбавления лигроином, обработан щелочью и разбавленной H_2SO_4 для удаления кислых и основных частей.

Отмечается весьма сильное осмоление при обработке кислотой.

Из 198,5 г фракции II получено было 131,24 г нейтрального обеспарафиненного масла.

Парафин, сильно загрязненный смолами, был очищен обычным образом серной кислотой удельного веса 1,84; получено его после очистки—18,78 г, все же в весьма загрязненном виде (Впоследствии, о чем см. ниже, он был подвергнут дальнейшей очистке).

Фенолов, оснований и общих потерь при обработке—39,18 г.

Нейтральное масло было соединено с остатком выше 240° от перегонки фракции I и в количестве 138,8 гр. перегнано с 3-х шариковым дефлегматором Глинского.

Результаты перегонки приведены в таблице 11.

Загружено 138,8 гр.

ТАБЛИЦА 11

Наименование фракции	Выход в граммах
220—300° С	34,56
Остаток выше 300°	102,54
Потерь	1,1

Всего, следовательно, из 303,8 гр. сырой смолы получено:

ТАБЛИЦА 12

Взято в обработку 303,8 г	В граммах	В %	Примечание
Бензина (70—200°)	46,69	15,4	20,06+34,56)
Керосина (200—300°)	54,62	18,0	
Остатка выше 300°	102,54	33,8	
Парафина сырого	18,78	6,1	(39,18+4,94) гр.
Асфальтенов, карбоидов, пыли и нераствор. в бензине кислых частей	9,30	3,1	
Кислых основных частей и общих потерь при обработке	44,12	14,5	
Потерь при перегонках	27,75	9,1	

Бензин. Очищенный 0,5% техн. H_2SO_4 и перегнанный с паром—имеет следующие константы:

$d_4^{15}=0,766$; иодное число—139,2; анилиновая точка—33,5.

Цвет бензина желтый. Смолообразования („gum.“) при стоянии не наблюдается.

Керосин, очищенный 2% (весовым) 98% H_2SO_4 , был перегнан с дефлегматором Глинского. Керосин получился совершенно темного цвета, со слабым запахом SO_2 . При повторной перегонке с водяным паром керосин получился стабильной сильно желтой окраски. Докторская проба—положительна.

Константы полученного керосина: $d_4^{15}=0,838$; иодное число—81,7; анилиновая точка—46,4 $\left(\begin{smallmatrix} 1 \text{ б'ем прод.} \\ 2,4 \text{ б'ем анил.} \end{smallmatrix} \right)$

Парафин, с целью очистки был подвергнут перегонке до кокса и дестиллат обычным путем обработан ацетоном. Получено из 18,78 г исходного продукта белого чистого парафина 5,68 г. Точка плавления 46-47°.

Как и следовало ожидать, в этом случае полукоксования с отсосом, т. е. более быстрым удалением смоляных паров из раскаленного пространства реторты, явления «вторичного» крекинга играли меньшую роль: это сказалось большим удельным весом смолы и бензина, большим содержанием парафина (несмотря на 3-х кратную очистку и сопряженные с этим большие потери—1,9% на сырую смолу), более высоким началом кипения бензина.

Сапропелиты «Семеновского лога»

Данные технического анализа даются таблицей 13.

ТАБЛИЦА 13

W ^p	W ^a	A ^a	V ^a	S ^a	П р и м е ч а н и е
4,38	2,99	25,69	40,81	0,92	

В пересчете на сухое органическое вещество % летучих—59,3%.

Перегонка сапропелита (среднее из 2-х опытов) из алюминиевой реторты Фишера (на 20 г) дала следующие результаты:

ТАБЛИЦА 14

Первичной смолы	Подсмольной воды	Полукоксы	Газы потери	П р и м е ч а н и е
25,22	9,98	56,40	8,40	Полукоксы блестящий, хрупкий Реакция воды—кислая.

Помимо главной нашей задачи — общей технологической характеристики продуктов полукоксования, мы попробовали нащупать влияние длительности перегонки на выхода смолы и ее свойства. С этой целью было сделано два ряда перегонки: в одном случае—перегонка при более плавном под'еме температуры длилась 2½ часа, в другом случае—температура поднималась с такой быстротой, что перегонка заканчивалась в 1 ч. 15 м.—1 ч. 30 м.

Перегонка сапропелитов велась в той же описанной выше аппаратуре.

Смола от опытов каждого данного ряда перегонки была соединена и подвергнута обычному техническому анализу.

Технический анализ смолы, полученной при «быстрой» перегонке.

Средний (из 13-ти опытов) результат перегонки дан в таблице 15.

Удельный вес сырой смолы — $d_{4}^{16,5}$ —0,896.

ТАБЛИЦА 15

Первичной смолы	Подсмольной воды	Полукоксы	Газы+потери	Конечн. температура	Длительность опыта	Примечание
22,08%	11,94%	56,92%	9,04%	524° С	1 ч. 25 м.	Полукоксы прилипают к стенкам реторты
Колебания от—до						
20,63—24,38	11,41—12,76	54,55—58,24	8,42—9,92	508°—535°		Хрупкий, блестящий

Обычным путем произведенное определение кислых и основных частей дало следующие результаты:

Фенолов—4,9%.

Карбоновых кислот—0,6%.

Оснований—1,4%.

Асфальтенов определено—1,1%.

Отмечается большое поглощение щелочью «нейтральных масел». Выделенные из щелочной вытяжки путем отстаивания и экстракции эфира масла эти представляют собой густую вязкую черную массу, с большим содержанием воды; количество этих масел (не считая поглощенной воды) достигает 15-17% от всей смолы. К нейтральной части смолы эти масла присоединены не были.

Нейтральное масло, в количестве 332,5 гр. — 72% на сырую смолу, было перегнано с 3-х шариковым дефлегматором Глинского:

ТАБЛИЦА 16
Загружено 332,5 гр.

Наименование фракций	Выход в г.	Выход в %		Примечание
		На нейтр. часть	На сырую смолу	
Бензин (до 200°) . .	68,48	20,6	14,6	Нач. кипен. 50°
Керосин (200—300°) .	76,25	22,9	16,2	
Остатка 300° С . .	186,90	56,2	39,8	
Потери при перегонке	0,9	0,3	—	

Бензин. Очищен 1% техн. H_2SO_4 и перегнан с паром; потери при обработке—6,3%. Константы очищенного бензина:

$d_4^{17}=0,744$; $d_4^{15}=0,746^1$; (d_4^{15} неочищ.—0,753); иодное число=141,5; анилиновая точка=35,2 $\frac{1 \text{ об. прод.}}{1,5 \text{ об. анилин.}}$.

Фракционный состав (ориентировочно, перегонкой из колбы Вюрца) дан в таблице 17.

ТАБЛИЦА 17

Температура кипения	До 100°	До 120°	До 140°	До 160°	До 180°	До 200°	Остаток	Потери	Примечание
В об. %	9,0	30,0	57,0	73,0	87,0	93,0	4,0	3,0	Нач. кипен. 52° С ²⁾

Цвет бензина после очистки и перегонки с паром стабильный, слабо-зеленоватый. После повторной очистки 1% техн. H_2SO_4 и перегонки без пара—стабильно бесцветный. Разложения сернистых соединений — запаха SO_2 — при перегонке не наблюдалось. Докторская проба—отрицательная.

Керосин. Очищен, 2% (весовыми) техн. H_2SO_4 и перегнан с паром. Константы очищенного керосина:

$d_4^{18}=0,834$; $d_4^{15}=0,837^3$;

одное число=81,5; анилиновая точка=48,0° $\frac{1,0 \text{ об. прод.}}{1,8 \text{ об. анал.}}$.

¹ Вычислено по табл. Казанкина.

² При перегонке с 3-х шариковым дефлегматором.

Фракционный состав (ориентировочно, перегонкой из колбы Вюрца) дан в таблице 18.

ТАБЛИЦА 18.

Температура кипения	До 200°	До 220°	До 240°	До 260°	До 280°	До 300°	Остаток	Потери	Примечание
В объем%	5,7	14,4	46,0	73,6	89,4	93,5	4,8	1,7	Перегонка была прекращена при 285° из-за начавшегося разложения остатка

Докторская проба—отрицательна. Цвет керосина после очистки и перегонки с паром желтый; после двух перегонки (без пара) получился продукт устойчивой желтой окраски.

Остаток выше 300°. При комнатной температуре застывает в неподвижную мазеообразную, черную массу. Его удельный вес $d_4^{15} = 0,937$. Ближе не исследовался.

Парафин. Парафина определено в остатке (по методу Гольде) — 2,0% на сырую смолу.

Полукокс. Технический анализ дает следующие данные:

ТАБЛИЦА

W ^л	A ^л	S ^л	V ^л
0,84	38,36	0,98	8,20

Технический анализ смолы, полученный при 2½ часовой перегонке.

Средний (из 4-х опытов) результат перегонки представлен таблицей 20.

ТАБЛИЦА 20

Смолы первичной	Воды под-смольной	Полукоксы	Газы+потери	Конечн. температур.	Длительн. перегонки
21,58	10,75	57,50	10,13	485°	ч. 30 м.
Колебания от — до					
20,64— 22,35	9,54— 11,87	56,5— 58,2	9,95— 10,5	477°—497°	

Удельный вес сырой смолы— $d_4^{15} = 0,876$.

Из смолы обычным путем удалены кислые и основные части. Как и ранее, отмечается большое поглощение щелочью «нейтральных масел».

Полученные после отгонки эфира из эфирной вытяжки фенолятов, масла эти представляют собой густую вязкую черную массу, удерживающую в себе много воды; после высушивания в сушильном шкафу при 105° получается асфальтообразная масса; к нейтральной части смолы присоединены не были.

Нейтральной части из смолы получено—74,5%.

Удельный вес нейтральной части $d_4^{15} = 0,860$ (после высушивания над CaCl_2).

При перегонке ее (131 г) с 3-х шариковым дефлегматором Глинского получено:

ТАБЛИЦА 21

Наименование фракции	Выход в % на сырую смолу
До 200°	17,4
200—300	19,1
Остаток выше 300°	35,6

Бензин (фр. до 200° С) очищен 1% технич. H_2SO_4 и перегнан с паром.

Константы бензина:

Неочищенного

$$d_4^{15} = 0,750$$

анилиновая точка = 36,0 $\frac{1 \text{ об. прод.}}{1,5 \text{ об. анил.}}$
иодное число = 128,2;
температура нач. кипения = 49° С.

Очищенного

$$d_4^{15} = 0,755^1$$

анилиновая точка = 37,7° $\frac{1 \text{ об. прод.}}{1,5 \text{ об. анил.}}$
иодное число = 126,8;
температура нач. кипения = 53° С.

Докторская проба очищенного бензина — отрицательна.

Цвет очищенного бензина — слабозеленоватый — стабильный.

Керосин (фр. 200-300° С) очищен 2% (весовым) 98% -ой H_2SO_4 и перегнан с паром.

Константы керосина:

Неочищенного

$$d_4^{15} = 0,838;$$

анилиновая точка = 50,4 $\frac{1 \text{ об. прод.}}{2,1 \text{ об. анил.}}$

Очищенного

$$d_4^{15} = 0,828;$$

анилиновая точка = 50,60 $\frac{1,0 \text{ об. прод.}}{2,0 \text{ об. анил.}}$
иодное число = 77,8;
температура нач. кипения 170,5° С.

Докторская проба — отрицательна.

Переходим к сравнению результатов «быстрой» и «длительной» перегонки.

Уже а priori, руководствуясь общими теоретическими соображениями, можно в общих чертах установить, какого рода изменения должны были иметь место при увеличении длительности процесса полуконденсации:

1) С одной стороны, более длительно идущий процесс перегонки должен способствовать реакциям конденсации уплотнения; реакции эти ведут, в главном, к повышенному коксообразованию и газообразованию. Соответственно этому:

а) должен уменьшаться общий выход смолы;

б) должна уменьшаться неопределенность легких частей.

2) С другой стороны, данное количество смолы при длительной перегонке более продолжительное время, в виде паров, подвергается «вторичному» крекингу в раскаленном пространстве реторты. Соответственно этому мы должны иметь повышенный выход легких частей за счет уменьшения содержания более тяжелых частей.

¹ Как обычно при работе с малыми количествами, % потерь при очистке оказался велик (14%) и этим можно объяснить ненормальность увеличения удельного веса бензина после очистки и перегонки.

Приводимое сравнение результатов длительной и быстрой перегонки (таблицы 22 и 23) полностью подтверждают правильность приведенных соображений.

ТАБЛИЦА 22

	Быстрая перегонка	Длительная перегонка
Выхода на уголь		
Смоли (сред.)	22,08%	21,58%
Максим. выхода ее	24,38%	21,68%
Полукокса	56,92	57,50%
Газы и потери	9,06	10,13%
Воды подсмольной	11,94	10,75%
Бензина на:		
Сырую смолу	14,6 %	17,4 %
Тонну сухого угля	32,1 кг	37,6 кг
Керосина на:		
Сырую смолу	16,2 %	19,1 %
Тонну сух. угля	35,6 кг	41,3 кг
Остатка выше 300° на сырую смолу	39,8 %	35,6 %
Тонну сух. угля	87,6 кг	76,9 кг
Парафина на:		
Тонну сухого угля	4,4 кг	4,1 кг

Общий выход легких продуктов (бензина и керосина) в случае длительной перегонки больше, чем в быстрой, на 5,7% по отношению к сырой смоле.*

ТАБЛИЦА 23

Наименование продукта	Константы	Быстрая перегонка	Длительная перегонка
Сырые смолы		0,897 ¹	0,876 ¹
Нейтральн. смолы		0,870	0,860
Бензин неочищенн.		0,753	0,750
Керосин		0,840	0,838
Бензин очищенн.	анил. точка	35,2°	37,7°
Керосин	"	48,0°	50,6°
Бензин очищенн.	иодн. число	141,5	126,8
Керосин	"	81,5	77,8

¹ Имеется в литературе ряд совершенно определенных указаний, что невязкие масла первичных смол различных углей при нагревании до высоких температур (выше 300°) подвергается в заметной степени процессам уплотнения, благодаря чему эти масла делаются более вязкими, а удельный вес их, следовательно и смолы, в которой они содержатся, возрастает. Эти процессы уплотнения (Enfdickung) должны иметь место и для первичных смол сапропелитов, понятно, что процессы эти идут в самой реторте для полукоксования во время перегонки. Уплотнение это идет параллельно с отмеченными выше процессами вторичного крекинга. И в конечном результате, удельный вес смолы определяется суммарным влиянием этих противоположных друг другу процессов, так что о наличии и степени того или другого процесса (уплотнения или расщепления) по удельному весу не всегда оказывается возможным судить. В данном же случае влияние процессов крекинга на удельный вес сказалось довольно ярко.

(См. также Fr. Fiscer, W-Glund und Pp. Breyer. Abh. z. kenntnis. d. Kohle, Bd. 2, S. 221).

Сапропелиты 4-го месторождения.
Технический анализ сапропелита

ТАБЛИЦА 24

WP	W ^л	A ^л	V ^л	S ^л	Примечание
2,02	1,15	38,79	35,21	0,63	Кокс сплавленный, вогнутый

Процент летучих на сухое органическое вещество—58,7%.

Средний (из 8 опытов) результат полукоксования сапропелитов в железной реторте дан в таблице 25.

ТАБЛИЦА 25

Первичн.	Подсмольн. воды	Полукокса	Газы+ потери	Конечн. температ.	Длительн. опыта
19,1	5,5	67,5 ¹	7,9	500	1 ч. 30 м.

Обращает на себя внимание малый выход подсмольной воды: воды разложения 3,5% (против 5,5% для III месторождения).

Удельный вес сырой смолы — $d_4^{15} = 0,908$.

Смола в количестве 284,68 г была подвергнута перегонке с паром; перешло с паром—I фракция—67,36 г—23,7%; осталось в перегонной колбе—II фракция—206,87 г—72,6%; потерь при перегонке—3,7%.

I фракция была обычным образом обработана слабой серной кислотой, потом щелочью, отмыта до нейтральной реакции и высушена над CaCl₂. Из 67,36 г I. фракции получено было нейтрального масла 62,44 г—92,7%, кислых и основных частей и потерь при обработке 4,92 г—7,3%.

Перегонка нейтрального масла с 3-х шариковым дефлегматором Глинского дала следующие результаты:

ТАБЛИЦА 26
Загружено 62,44 гр.

Наименование фракций	Выход в граммах	Примечание
Бензина (до 200° С.)	47,79	16,7% на сырую смолу Нач. кип. 56°
200—227°	8,85	
Остаток выше 227°	4,21	
Потеря	1,59	

II фракция — остаток от перегонки сырой смолы с паром — 206,87 г—растворена в равном объеме бензола и отфильтрована от карбоидов и пыли, обычным образом освобождена от кислых и основных частей; бензол отогнан на водяной бане сначала при обыкновенном давлении, потом под вакуумом. Нейтральное масло было перегнано с 3-х шариковым дефлегматором Глинского. До 300° отогналось — 36,80 г. Остаток выше 300°—141,70 г.

Общих потерь—кислые и основные части, карбоиды, пыль и потери при обработке и перегонке 28,37 г—13,7%.

В остатке определено содержание парафина (по методу Гольде), которое оказалось равным — 1,5% на сырую смолу.

¹ Полукокск крепко пристает к стенкам реторты, вспученный, хрупкий

Общий баланс сырой смолы складывается из следующих цифр:

ТАБЛИЦА 27

Наименование составных частей	% содержания	Примечание
Бензина	16,7	36,8 г. Пфр.+13,06 г. 1 фр.
Керосина	17,5	
Нейтральн. остатка выше 300°	47,8	
Парафина	1,5	
Нейтральн. масла (с учетом поглощен. щелочью масел)	84	
Кислых и основных частей и общих потерь при обработке	13,8	
Асфальтенов	1,83	
Карбоидов и пыли	0,35	

Бензин после очистки 0,5 (вес) % техн. H_2SO_4 перегнан без пара. Разложения сернистых соединений не наблюдалось. Потеря при очистке—5,3%. Константы очищенного бензина:

Константы очищенного бензина: $d_{\frac{15}{4}} = 0,759$ (до очистки $d_{\frac{15}{4}} = 0,761$);

анилиновая точка=34,6°; иодное число=127,5.

Бензин почти бесцветен, стабилен по отношению к воздуху и свету.

Фракционный состав (ориентировочно, перегонкой из колбы Вюрца) дан в таблице 28.

ТАБЛИЦА 28

Температура кипения	До 100°	До 120°	До 140°	До 160°	До 180°	До 200°	Остаток и потери	Примечание
В объем %	11,7	32,9	54,1	77,6	94,0	97,6	2,4	Нач. кип. 56° С Выкип. 188°

Перегонка была прекращена при 188° из-за начавшегося разложения остатка.

Керосин очищен 2% (весовыми) H_2SO_4 , 98%-ой крепости, и перегнан с водяным паром (перегретым). Потеря при обработке 11,3%.

Константы очищенного керосина:

$d_{\frac{15}{4}} = 0,845$ (до очистки $d_{\frac{15}{4}} = 0,852$); анилиновая точка=51,6°; иодное число=74,1.

Полученный керосин—сначала желтого цвета, при стоянии—желто-коричневого.

Фракционный состав керосина (ориентировочно, перегонкой из колбы Вюрца) дан в таблице 29.

ТАБЛИЦА 29

До 200°	До 220°	До 240°	До 260°	До 280°	До 300°	Остаток	Потеря
	4,0	31,9	59,1	78,5	91,0	8,0	1,0

Остаток выше 300° представляет собой продукт при комнатной температуре мазеобразной консистенции.

Даем для сравнения таблицу выходов и констант легких продуктов из смолы сапропелитов III, VI и II-го¹ Барзасских месторождений:

¹ Данные II-го месторождения взяты по работе Караваева, Рапопорта и Фельбербаума журн. „Химия твердого топлива“ № 2, 1930 года.

ТАБЛИЦА 30

Наименование продуктов и константов	III-е месторождение		VI-е место-рожд.	II-е место-рожд.
	„Семеновский лог“	„Бабыя шахта“		
Уд. вес сырой смолы	$d \frac{16,5}{4} = 0,896$	$d \frac{19}{4} = 0,900$	$d \frac{15}{4} = 0,908$	$d \frac{16}{4} = 0,881$
„ „ нейтр. смолы	$d \frac{15}{4} = 0,865$	$d \frac{15}{4} = 0,876$	—	$d \frac{15}{4} = 0,869$
Выхода на смолу бензина	14,2—17,4	16,2	16,7	18
„ „ керосина	16,2—19,1	16,4	17,5	20,3
Остатка выше 300°	39,8—35,6	42,6	47,8	около 51
В смоле:				
Кислых частей	5,5	7,4	—	6,4
Основных частей	1,4	0,9	—	0,7
Нейтральных частей (с учетом поглощенн. щелочью)	около 87	86,7	84	89,2
Константы:				
Бензина очищен.				
$d \frac{15}{4}$	0,746—0,755	0,755	0,759	при 17° 0,753
Иодное число	141,5—126,8	142,3	127,5	137,0
Керосина очищен.				
$d \frac{15}{4}$	0,837—0,828	0,847	0,845	для фр. 200— 270 0,820
Иодное число	81,5	87,7	77,1	87,4—200— 270°
Остатка выше 300°				
$d \frac{1}{4}$	$d \frac{35}{4} = 0,925$	$d \frac{40}{4} = 0,935$	—	$d \frac{16}{4} = 0,950$ (свыше 350°)
В нем парафина на сыр. смолу	2,0	0,8—2,0	1,5	1,12

Считаем нужным несколько остановиться на весьма существенных вопросах очистки легких продуктов сапропелитовой смолы технической серной кислотой.

Бесспорно, в разрешении этих вопросов необходим индивидуальный подход к смоле, и решающая роль здесь принадлежит эксперименту.

Но столь же необходимо в этих экспериментах исходить из каких-то основных направляющих положений теоретического порядка.

В данном случае мы считаем возможным, в теоретическом обосновании вопросов об очистке бензинов и керосинов первичной смолы сапропелитов, богхедов, бурых углей, некоторых сланцев, исходить из аналогии между этими продуктами и крекинг-бензинами, крекинг-керосинами нефтей. Эта аналогия является достаточно обоснованной полезной, рабочей аналогией.

По самой сути процесса полукоксования (перегонка при 450-550°) мы должны рассматривать первичную смолу, как комплекс продуктов крекинга.

По химическому характеру бензинов и керосинов первичной смолы, по их константам, они весьма сходны с бензинами и керосинами крекинга нефтепродуктов. В силу столь близкого сходства их хими-

ческого характера вполне целесообразным и логичным является углубление аналогии и на вопросы очистки.

Очистка крекинг-бензинов и керосинов преследует цели удаления из них смолообразующих зародышей, возможного улучшения цвета и запаха, удаления сернистых соединений.

Те же цели преследует и очистка бензинов и керосинов первичной смолы.

И причины, обуславливающие необходимость очистки в том и другом случае, в основном одинаковы (наличие диофелинов, продуктов их окисления, сернистых соединений).

Поэтому к вопросу очистки сапропелитовых бензинов и керосинов мы подошли так, как это имеет место в очистке крекинг-бензинов и керосинов.

Основными положениями в очистке крекинг-продуктов серной кислотой, положениями, установленными путем углубленного научного исследования, путем накопления богатого производственного опыта, — являются следующие (цитируем их по известной книге Саханова и Тиличеева — «Крекинг в жидкой фазе» стр. 243, 244, 276).

«...Одним из продуктов действия серной кислоты на непредельные являются полимеры и диалкилэфиры серной кислоты, которые, растворяясь в бензине, утяжеляют его фракционный состав.

Поэтому за очисткой серной кислотой крекинг-бензинов непременно должна следовать их перегонка, чтобы удалить (в остатке) эти продукты уплотнения. Образующиеся при очистке диалкилэфиры или их соли оказываются довольно неустойчивыми соединениями, разлагающимися с выделением сернистого газа и образующими смолы. Поэтому условия вторичной перегонки крекинг-бензинов после очистки серной кислотой (и нейтрализации) должны быть очень мягкими; перегонку ведут с большим избытком пара и не поднимают температуру выше 180°... (Gray' Nat. Pctr. News сентябрь 28, 1927 г. (Подчеркнуто нами).

«...Образованию диалкилэфиров серной кислотой и их удалению при перегонке должно быть уделено достаточно внимания. При неполном удалении этих соединений ухудшается не только фракционный состав крекинг-бензинов, но и происходит их обогащение серой».

«...Очистка крекинг-керосина серной кислотой имеет такой же характер, как и очистка крекинг-бензинов. В обоих случаях получают полимеры, растворяющиеся в очищенном продукте. Поэтому в обоих случаях неизбежна вторичная перегонка очищенных продуктов для удаления высококипящих полимеров, одинаково ухудшающих качество как бензинов, так и керосинов».

В сапропелитовых и богхедовых бензинах и керосинах, как и в аналогичных продуктах крекинга, много непредельных, и в силу химических процессов распада и характера подвергающихся распаду веществ (монтановый воск, полимеризованные жирные кислоты, их ангидриды¹, характер самих непредельных в главном, повидимому, тот же, что в нефтяных крекинг-бензинах.

Таким образом, при очистке легких продуктов сапропелитовой смолы надо иметь в виду те указания, которые мы только что цитировали из книги Саханова и Тиличеева. Правильность этих общих соображений в значительной степени, нам кажется, подтверждается последней работой германского ученого Ruhemanna: „Untersuchungen über die Vorgänge bei der schwefelsäureraffination von Braunkohlengasbenzin und—Teerölen, из которой приводим соответствующие выдержки:

¹ См. работы Старикова—„Нефт. хоз-во“, № 10, 1929 г. и № 5, 1928 г.

«...При воздействии серной кислоты (80%), как известно нужно было ожидать образования спиртов и моно-и диалкилсерных эфиров. В случае генераторных масел спиртов не получалось, однако во фракциях газового бензина были с несомненностью доказаны моно-и диалкилсерные эфиры.

Главное количество моноэфира оставалось растворенным в маслах. Эти кислые эфиры обязаны своим образованием присоединению серной кислоты к алифатическим олефинам, напр., к нонилену. C_9H_{18} .

«...Помимо этих устойчивых продуктов в оставшемся после обработки серной кислоты, масляном слое находились соединения, которые, как мы показали, суть нейтральные сернокислые эфиры. Как установил Nef, эти вещества распадаются уже при сравнительно низких температурах с отщеплением сернистой кислоты и воды и небольшим выделением угля на первоначальные ненасыщенные углеводороды. Аналогичным образом ведет себя масло, оставшееся после обработки 90% серной кислотой. При нагревании до 170° наступает сильное разложение. Увеличение содержания серы в маслах после интенсивной обработки серной кислотой—общеизвестное в промышленности явление».

Взяв за основу соответствующие литературные указания, мы, после очистки легких продуктов первичной смолы серной кислотой, считали необходимым вести последующую перегонку с паром. Мы гарантировали себя, таким образом, от тех неприятных последствий, которые могли принести нам при перегонке без пара разложение растворенных в перегоняемых продуктах серу содержащих соединений.

Но при этом мы должны были иметь некоторое ухудшение окраски вследствие перехода в дистиллаты при перегонке с паром следов смолистых веществ, окрашивающих эти дистиллаты.

Является ли последнее обстоятельство, окрашенность получаемых дистиллатов—обстоятельство обычное для продуктов крекинга — существенным с точки зрения ухудшения технологических свойств этих дистиллатов? И в этом вопросе сошлемся на следующие строки из цитированной уже нами книги Саханова и Тиличеева (стр. 229).

«...Исключению нормы цвета для Motor gasoline предшествовала длительная дискуссия, выяснившая отсутствие какой-либо связи между цветом бензина и его качествами, как моторного топлива. Между тем, желтый цвет крекинг-бензинов с трудом поддается очистке и даже прежняя норма цвета 16 по Сейболту не легко достигается для крекинг-бензинов, и только ценой весьма значительных потерь. Таким образом, в Соединенных Штатах очистка крекинг-бензинов в настоящее время уже не имеет целью получение продукта цвета W-W...»

Мы полагаем, что и окрашенность бензинов и керосинов первичной смолы, поскольку она не выходит за пределы соответствующих норм, принятых для нефтяных крекинг-продуктов, ни в коем случае не является обстоятельством, ухудшающим товарные, технологические свойства продукта.

Возвращаясь к вопросу об очистке полученных нами продуктов, мы считаем возможным отметить следующее:

В случае сапропелитовых бензинов, при очистке их 0,5—1% H_2SO_4 , можно, повидимому (по крайней мере, в лабораторных условиях), последующую за очисткой перегонку вести без пара. В частности, это обстоятельство, отсутствие разложения серу—содержащих соединений при перегонке без пара, неоднократно наблюдалось одним из нас—в лабораторных условиях—и для нефтяных крекинг-бензинов, при употреблении для очистки их не более 1% H_2SO_4 .

В случае сапропелитовых керосинов перегонку после очистки следует, по нашему мнению, все же вести с паром (перегретым не выше 170-180°).

Технологическая характеристика легких частей сапропелитовой смолы с достаточной определенностью вытекает из их физикохимических констант.

На основании этих констант, а также наших ориентировочных данных по химическому анализу сапропелитового бензина (по методу Нобсона и Моора) можно с достаточным приближением определить состав бензина так: 50—55% непредельных, 10—15% ароматических и 30% парафиновых и нафтеновых углеводородов. Такой состав гарантирует бензину прекрасные антидетонирующие свойства.

Керосин, судя по константам, также содержит много непредельных и ароматических углеводородов.

Мазут нами ближе не исследовался.

Вывод о том, что из сапропелитовой смолы нельзя получить вязких смазочных масел, равноценных маслам из бурого угольной или каменноугольной смолы, — нам кажется несколько преждевременным и недостаточно обоснованным. Ведь при том способе переработки смолы (перегонкой на голом огне), какой указывается, например, в работах проф. Караваева и его сотрудников и в брошюре проф. И. В. Геблера¹, — и нельзя было ожидать, что в мазуте сохранятся вязкие масла: известно, что масла не выдерживают перегонки на голом огне. Поэтому нам думается, что к вопросу о получении из сапропелитовой смолы вязких масел следует еще вернуться. Укажем хотя бы на результаты, полученные Фишером при переработке первичной смолы Канельских углей; эти угли относятся к сапропелитовым, при переработке их смолы Фишером были получены вязкие масла.

Мы полагаем, что нужно поставить в соответствующем направлении исследование сапропелитовой смолы путем ее фракционированной перегонки с перегретым паром, по методике, разработанной Фр. Фишером и его учениками. Этот путь тем более интересен, что в заводских условиях перегонку смолы будут вести с паром; нужно думать, что при этом выхода легких частей, особенно керосина, окажутся несколько пониженными против тех, что дает перегонка смолы на голом огне.

Полукокс сможет найти себе применение (особенно при работе на обогащенных сапропелитах), как топливо в газогенераторах, обслуживающих полукоксовую установку. Зола его, судя по данным в аналитической лаборатории НИУИ, непригодна для цементной промышленности.

Состав золы полукокса из сапропелита «Бабьей шахты»:

SiO_2 — 69,36 %	CaO — 3,68 %
Al_2O_3 — 6,81 %	MgO — 0,42 %
Fe_2O_3 — 13,88 %	S — 2,25 %
P_2O_5 — 0,45 %	$\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ — 1,19 %
	воды — 0,20 %
	всего; . 98,24 %

¹ Исследование перегонкою „Барзасских сапропелитов“. Издание Сибугля, 1930 г.

ОПЫТ ОБОГАЩЕНИЯ БАРЗАССКОГО САПРОПЕЛИТА 3-го МЕСТОРОЖДЕНИЯ

Известно, что Барзасский сапропелит 3-го месторождения характеризуется очень высокой зольностью, при этом содержание золы для отдельных проб, взятых с различных участков и горизонтов месторождения, колеблется в значительных пределах, как в этом можно было убедиться при исследовании многих образцов, поступивших в нашу лабораторию с разведки.

Засоренность минеральными веществами сильно понижает качество сапропелита, как материала для получения жидкого топлива. Это обстоятельство, само собою разумеется, влияет на выход первичного дегтя, и кроме того при большом количестве золы в перерабатываемом материале, полукокс оказывается настолько зольным, что с трудом может быть использован в качестве, хотя бы, и малоценного топлива.

Содержание золы и выходы дегтя для нескольких образцов сапропелита:

ТАБЛИЦА 1

Наименование образца	Содержание золы на сух. вещество %	Выход дегтя	
		На сух. вещество %	На горюч. массу %
1) Образец, исследованный нами пегонкою	31,20	21,0	30,5
2) Образец, исследованный проф. Н. М. Караваевым	27,93	25,30	35,1
3) С разведки из южного штрека, шурф № 1, с ухода 20 метров из правого бока	41,90	15,8	27,2
4) Шурф № 1, из южно йрассечки с ухода 50 метров	40,95	15,6	26,4
5) Из южного штрека шурф. № 1, с ухода 20 метров из левого бока	51,43	9,1	18,7
6) Шурф № 1, из северной рассечки с ухода 39 метров	58,55	7,8	18,8

Выход дегтя с увеличением зольности образцов падает также и по отношению к органической массе. Приблизительно можно сказать, что выход первичного дегтя, рассчитанный на органическую массу, составляет: при содержании золы в исходном материале до 30%—30% и выше; при содержании золы порядка 40%—в среднем 25% и, наконец, при зольности свыше 50% дегтя получается меньше 20%.

Минеральные вещества сапропелита 3-го месторождения, имеющего листоватую структуру, должны быть двоякого рода, а именно: находящиеся в самых листочках, присущие тому растению, из которого образовался уголь, и, затем, посторонние, отлагавшиеся вместе с веществом угля, а также проникшие в толщу листового угольного пласта, вследствие позднейших инфильтраций. Для определения золы первого рода сапропелиты были тщательно разделены на отдельные листочки, которые насколько возможно были механически очищены с поверхности от посторонних веществ; после этого было сделано определение золы в листочках и в общей массе взятых образцов, при этом получено:

		Золы на сух. вещ. в %
Образец 1	Общая масса	31,20
	Листья	14,34
Образец 2	Общая масса	55,32
	Листья	15,96

Как видно для двух произвольно взятых образцов сапропелита, сильно различающихся по содержанию золы в общей массе, количество золы в листочках оказывается достаточно близким и оно, по всей вероятности,—в противоположность общей золе, должно быть более или менее постоянным. Это количество золы порядка 15% нужно считать предельным минимумом, с известным приближением к которому можно понизить содержание золы в данном угле посредством обогащения. Обработка, возможно, явится необходимой при использовании сапропелита для полукоксования с целью повышения выходов дегтя, уменьшения зольности полукокса и наиболее рационального использования аппаратуры для перегонки угля.

Состав золы

Для общей массы сапропелита состав золы едва ли будет постоянным; степень внешней засоренности минеральными веществами весьма различна и в отношении состава минеральные вещества возможно будут не одинаковы. Более постоянным состав золы должен быть внутри листьев.

Систематического изучения состава золы для различных образцов по месторождению, насколько известно, не производилось.

Для сапропелита, первоначально исследованного нами, содержащего 31,20% золы, состав ее, по анализу проф. Ф. А. Бельшева, оказался следующим:

Si O ₂	52,02
Al ₂ O ₃	18,60
Fe ₂ O ₃	7,48
Ca O	10,13
Mg O	2,10
SO ₃	8,40
Щелочи	0,12
P ₂ O ₅	0,055

Для получения, по заданию Востугля, значительного количества первичного дегтя (до 200 кг), нам была доставлена партия Барзасского сапропелита 3-го месторождения в количестве нескольких тонн. При перегонке этого угля были обнаружены очень низкие, не больше 7—8% выхода дегтя; анализом отдельных проб установлена очень большая, свыше 50% зольность, соответственно чему выход летучих составлял всего около 30%.

Таким образом в этой партии сапропелита мы имели очень засоренный материал, который интересно было подвергнуть обогащению, что и было предпринято на опытной обогатительной установке в Томском отделении сибирского филиала «Механобра».

На обогатительную установку из двух доставленных ящиков сапропелита общим весом 236,6 кг, после взятия некоторых проб, 200,4 кг поступило на обогащение. Для этой партии сапропелита по средней пробе анализ дал следующие цифры:

ТАБЛИЦА 2

W _л %	A _с %	V _л %	V _г %	K _г %	В ы х о д д е г т я	
					На сух. вещ. %	На орг. массу %
6,00	55,32	27,76	71,76	28,24	9,2	20,6

Обогащение сапропелита.

(По В. Е. Мишину).

Сапропелит в количестве 200,4 кг расклассифицирован на 3 класса (табл. 3):

ТАБЛИЦА 3

Класс	Вес	% %
37—12 мм.	79,4 кг	39,64
12—6 "	38,1 "	19,03
6—0 "	82,9 "	41,33
В с е г о: . .	200,4 кг	100 %

Техника обогащения каждого из полученных классов различна. В то время как первые два класса (37—12 и 12—6) были подвергнуты мокрой отсадке, третий (6—0) пришлось пропустить на концентрационном столе Вильфлея.

Обогащение классов 37—12 и 12—6 мм.

Осадка производилась на отсадочной машине с двумя отделениями.

Предварительно был пропущен класс 37—12, а затем и класс 12—6. Техника отсадки каждого класса вполне аналогична, как аналогичны и продукты, полученные в процессе отсадки. Поэтому, мы, описывая процесс отсадки и результаты ее, подразумеваем один из этих двух пропущенных классов.

Материал (сапропелиты), поступивший к нам для обработки, был очень сильно загрязнен шламовым материалом, и если бы мы стали выпускать концентрат из отсадочной машины непосредственно, как обычно выпускается концентрат каменных углей, то получили бы его в степени порядочного загрязнения. Поэтому нами на выходе концентрата из отсадочной машины было установлено грохотильное решето с малыми отверстиями (6 мм). Таким образом, весь шлам, выходящий с концентратом проходил с водой сквозь отверстия решета и скопился в противне, поставленном под решето, а чистый, отмытый концентрат скатывался по решету и попадал в противень, установленный на конце решета.

Промежуточный продукт представляет из себя слой материала оставшийся, после окончания работ, на сите 2-го отделения отсадочной машины и скопившийся в ведре. Этот материал по качеству не является типичным промежуточным продуктом между концентратом и хвостами, а представляет слой, где процесс отсадки не доведен до конца, причиной чего является кратковременность опыта и очень малое количество пропущенного материала. То же самое затрудняло и выделение совершенно чистых хвостов.

После того, как материал был пропущен через отсадочную машину, мы пропустили вторично концентрат и продукт, для того, чтобы получить их более чистыми.

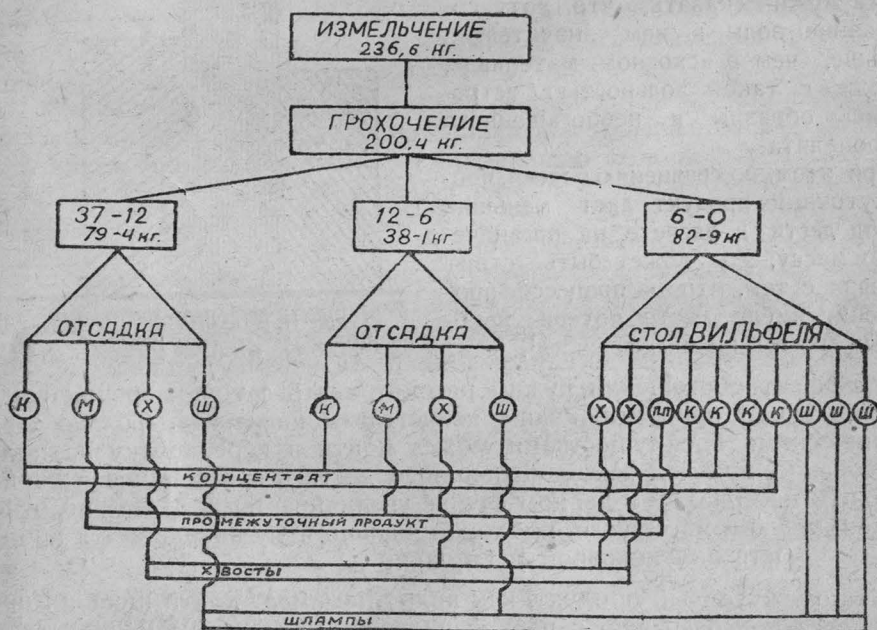
Сильная загрязненность пропущенного исходного материала доказывается большим выходом подрешетного продукта (шламмы).

Обогащение класса 6—0 мм.

Этот класс, как указано уже выше, был подвергнут концентрации на концентрационном столе Вильфеля. Результаты концентрации получились вполне удовлетворительными, в смысле качества концентрата и хвостов. Как хвосты, так и концентраты получились очень чистыми, довольно типичным вышел и промежуточный продукт. На столе, так же как и на отсадочной машине, отмылось очень много грязи в виде шламмов, при чем в шламмы ушло порядочное количество сапропелитов (мелочи).

Вторичным пропуском концентратов получили их совершенно чистыми. Промежуточный продукт был также пропущен второй раз.

Полученные в результате обогащения одноименные продукты всех классов были соединены вместе, подвергнуты сушке и взвешены.



Не учитывая потерь при обогащении, которые в данном опыте сильно преувеличены, конечные результаты обогащения характеризуются следующими цифрами:

ТАБЛИЦА 4

Продукты	Концентрат.	Пром. прод.	Хвосты	Шламмы	Всего
Выход { Грамм .	29515	60000	35210	3400	128125
{ % % . .	23,04	46,83	27,48	2,65	100

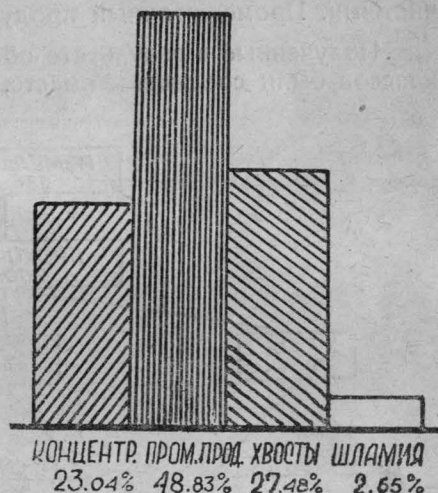
Результаты анализа продуктов:

ТАБЛИЦА 5

Продукты	W ^л %	A ^с %	V ^с %	V ^г %	K ^г %	Выход дегтя	
						На сух. вещ. %	На органич. массу %
Концентрат . .	4,00	23,09	45,93	59,72	40,28	22,5	29,2
Пром. продукт	4,63	42,50	31,18	54,23	45,77	10,0	17,3
Хвосты	6,23	71,26	14,39	50,06	49,94	1,4	4,8
Шламы	6,40	52,45	20,40	42,9	57,1	—	—

Таким образом, концентрат является продуктом с сильно пониженной зольностью и соответственно дает наибольший выход дегтя. К характеристике промежуточного продукта нужно сказать, что хотя содержание золы в нем значительно меньше, чем в исходном материале, все же с такой зольностью встречались образцы и необогащенного сапропелита.

При этом, по сравнению с ними, промежуточный продукт дает меньший выход дегтя в расчете на органическую массу; это может быть стоит в связи с тем, что в процессе обогащения имела место потеря некоторых битуминозных веществ¹.



Эффект обогащения нужно рассматривать с точки зрения выделения такого продукта, каким является «концентрат». Только он с техническими преимуществами может пойти в переработку на полукоксование, при чем выход первичного дегтя в сравнении с первоначальным материалом в данном случае увеличивается на 144% по отношению к сухой массе угля, пропорционально чему возрастает и производительность полукоксовой установки.

Промежуточный продукт, как видно, не имеет почти никаких преимуществ по сравнению с первоначальным материалом и в ходовом процессе обогащения должен пойти снова на обогатительную установку, при чем процесс пройдет с постоянным отбором концентрата.

¹ Редакция Научно-исследовательского угольного института считает это допущение необоснованным, так как процесс выделения концентрата, промпродуктов и хвостов протекал в одинаковых условиях и, несмотря на это, как выход смолы, так и выход летучих веществ по мере возрастания зольности убывает (см. табл. 5). Здесь, уместней, повидимому, другое допущение, что битуминозные вещества дают массу удельно более легкую, чем остальная углесодержащая масса, а поэтому и собрались в концентратах, убывая по мере увеличения удельного веса отдельных продуктов.

ОПЫТ ПОЛУКОКСОВАНИЯ ЧЕРЕМХОВСКИХ УГЛЕЙ

Для добывания первичного дегтя и горючих масел наиболее подходящим материалом являются битуминозные сапропелевые угли, а также некоторые сорта бурых углей, дающие при низко-температурной перегонке значительные выходы первичного дегтя. Последний не редко дает большое количество бензиновых масел, при небольшом относительно содержании кислых веществ, однако и каменные угли, типа жирных газовых, могут представлять интерес, как материал для полукоксования, доставляющие первичного дегтя до 10%, а иногда и более.

Правда, первичный деготь каменных углей большею частью содержит много фенолов и меньше легких масел, чем уступает по качеству дегтю сапропелитов. На стороне же каменных углей лежит преимущество в их больших запасах, сосредоточенных при этом на ограниченном пространстве, развернутых и действующих рудников, чем облегчается и упрощается задача по организации их переработки.

В заграничной практике добывания жидкого топлива из ископаемых углей, по методу полукоксования, каменные угли имеют широкое применение, тем более, что богатые битумами сапропелевые угли, как например, шотландские торбаниты или саксонские пирописситы в настоящее время уже выработаны.

Многочисленные месторождения сапропелитов в Сибири требуют ближайшего их изучения как материала для минерально-масляной индустрии, но при этом не следует оставлять в стороне и тех каменных углей, которые могут представить интерес с рассматриваемой точки зрения.

Поэтому не должны остаться неисследованными каменные угли Иркутского района, главная масса которых характеризуется гумино-сапропелевой природой и дает значительное количество летучих веществ¹. Запас этих углей по свидетельству геологов выражается цифрой порядка 100 миллиардов тонн², при чем они в большинстве случаев могут очень интенсивно вырабатываться, и собственно Черемховский бассейн является чрезвычайно удобным для массовой производительности³.

В отношении переработки на первичный деготь, из иркутских углей более исследованы некоторые богхеды, как Матаганский, Хахарейский⁴, Касьяновский⁵ и, отчасти, смолистые сланцы. Что же касается крупных пластов Черемховских каменных углей, то наиболее исследованным является Зумфовый пласт из копи № 3/4⁶, между тем как другие пласты в части выходов дегтя и его свойств исследованы мало.

В настоящей работе приводится сводка результатов исследования Черемховских углей из шахты № 7 (б. Андреевская), произведенного в

¹ Коровин, М. К.—„Новые данные о сапропелитах Восточной Сибири“. Новосибирск, 1930.

² Коровин, М. К.—„Черемховский каменноугольный район“. Томск, 1922.

³ Усов, М. К.—„Геология каустобиолитов“. Томск, 1920.

⁴ Блохин, В. А.—„Предварительный отчет о химическом исследовании богхедовых углей и сланцев Родниковского пласта Хахарейского месторождения“. 1929 г.

⁵ Геблер, И. В. и Беневоленский Д. В.—„К характеристике богхедов и битуминозных сланцев Иркутского угленосного бассейна“. 1930 г.

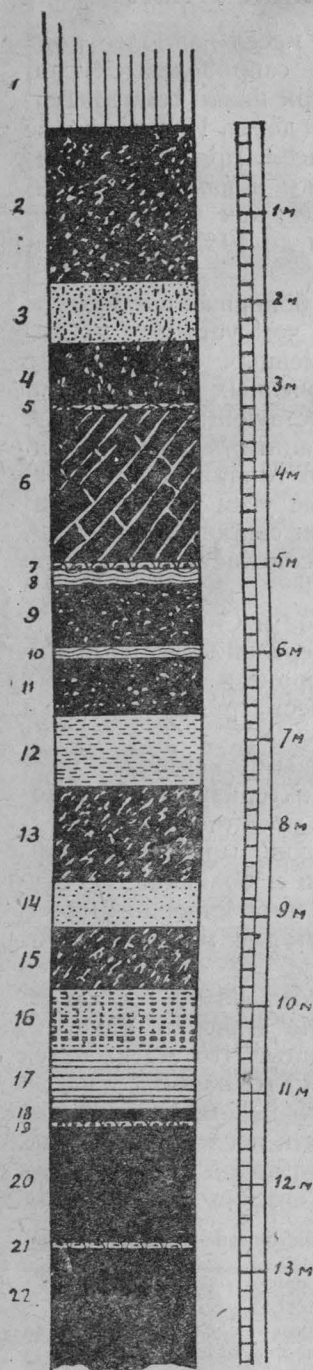
⁶ Стадников, Г. Л.—„Результаты исследования углей Черемховского бассейна“. Рукопись.

Коксо-бензоловой лаборатории сибирского химико-технологического института по поручению НИУИ Востугля.

Для исследования были доставлены образцы углей и сланцев, взятых из названной шахты в марте 1930 года инженером Орсовым. Опробование производилось систематически согласно инструкции, установленной ГГРУ.

Опробование охватило целиком пласты „Рабочий“ и „Подкалочник“ и две верхних пачки „Зумпфового“, т. е. те части главного пласта, которые дают наибольшую массу рядового Черемховского угля, и характер которых выдерживается во всем Черемховском районе. Опробованием не затронуты только нижние пачки Зумпфового пласта (бывшие затопленными), дающие высокозольный уголь, близкий к горючим сланцам, которые при эксплуатации чаще всего остаются не вынутыми, при чем выдерживаются лишь на сравнительно небольшой площади Артемовского и отчасти Черемховского месторождения.

На прилагаемом чертеже изображен разрез свиты опробованных пластов с нумерацией их сверху вниз.



1. Аргиллитовый песчаник (сланец).

2. Верхняя угольная пачка рабочего пласта, мощность 0,87 метров. Уголь черный, смоляно-блестящий с мелко раковистым изломом, с мелко призматической отдельностью, рассыпающийся.

3. Темно-бурый аргиллитовый песчаник, железистый, очень крепкий (плита), прослоенный двумя-тремя слоями угля, переходящими в листочки, мощность—0,35 метра.

4. Средняя пачка рабочего пласта, мощность 0,35 м, матовый в изломе раковистый, блестящий уголь, с мелко призматической отдельностью.

5. Прослойка между 1—3-ей угольными пачками рабочего пласта; серая аргиллитовая глина, переходящая в угольный сланец, мощность—0,02 0,3 м.

6. Нижняя пачка рабочего пласта с 2-мя едва заметными прослойками углистого сланца, мощность 0,87 м, уголь матовый, грубо-плитковый.

7. Бурый углисто-глинистый сланец, мощность 0,02 м.

8. Белая глина, мощность 0,10 м.

9. Верхняя пачка подкалочного пласта, мощность 0,35 м, черный, плоско-раковистый уголь.

10. Белая глина, мощность 0,08 м.

11. Вторая сверху угольная пачка подкалочного пласта, мощность 0,32, уголь аналогичен № 9.

12. Углистый сланец, перекрывающий угольную пачку над плитой подкалочного пласта, мощность 0,08 м.

13. Угольная пачка, перекрывающая плиту Подкалочного пласта, мощность 0,34 м, смоляно-блестящий уголь с плоско-раковистым изломом.

14. Песчаник (плита), мощность 0,35 м — 0,40 м.

15. Нижняя пачка Подкалочного пласта, мощность 0,26 м, уголь черный слабо-блестящий, с раковистым изломом.

16. Углистый горючий сланец, мощность 0,35 м.

17. Горючий сланец типа богхеда, мощность 0,33 м.

18. Верхняя угольная пачка Зумпфоваго пласта, мощность 0,7 м, уголь буровато-черный, почти матовый.

19. Глинисто-угольный сланец, мощность 0,03 м.

20. Вторая сверху угольная пачка Зумпфоваго пласта, мощность 0,65 м, черный, матовый уголь.

21. Глинисто-углистый сланец, мощность 0,03 м.

22. Нижняя пачка Зумпфоваго пласта, уголь (затоплен).

Для состава Черемховских углей, определяемого их элементарным и техническим анализом, имеются следующие данные¹.

Средний состав органической массы черемховских углей

ТАБЛИЦА 1

С	Н	О+Н	$\frac{О+Н}{Н}$	Летуч. вещ.	Тверд. углерода
77 %	5 %	18 %	3,6 %	47 %	53 %

Зольность для отдельных точек в различных рудниках по пластам:

Рабочий пласт	от 5,1 до 10,6 %
Подкалочный пласт	„ 5,5 „ 13,4 „
Зумпфовый „	„ 9,9 „ 27,4 „

ПЕРЕГОНКА ОТДЕЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ

(Совместно с Г. Р. Шульц и С. Д. Ворным)

Образцы углей и некоторых сланцев были подвергнуты по отдельности перегонке при низкой температуре для определения выходов первичного дегтя и других продуктов дистилляции. Перегонка производилась в алюминиевой реторте, помещенной в электрической печи и подвергавшейся постепенному и равномерному нагреву. В реторту вносилось 150 грамм измельченного воздушно-сухого угля.

Весь процесс перегонки длился около 4-х часов. Наибольшая температура была около 480°. Перегонка производилась при небольшом разрежении в 10-15 мм водяного столба.

Результаты исследования перегонки сведены в таблицу, где образцы углей и сланцев обозначены соответствующими номерами (см. табл. 2 на стр. 56).

Характер дегтя и полукокса примерно одинаков для всех образцов углей; деготь темно-бурого цвета, при обыкновенной температуре густ и мало подвижен.

Полукокс выходит из реторты слегка слипшимся, но легко распадается в порошок.

¹ Коровин, М. К. — „Черемховский каменноугольный район“.

В % на сухой уголь

ТАБЛИЦА 2

№№ образцов	Первоначаль- ная влага	Пирогенетичес- кая вода	Общее ко- личество газовой воды	Деготь	Полукокс	Газ + потери
2	6,56	5,9	12,46	11,5	75,5	6,73
5	7,83	3,2	11,03	2,4	92,3	1,9
6	6,56	4,8	11,36	7,7	82,0	5,3
9	7,43	5,5	12,93	10,0	79,2	6,04
11	7,53	—	—	4,5	79,3	6,6
12	7,02	2,0	9,02	1,83	95,7	0,8
13	7,45	5,7	13,15	9,6	77,6	6,9
15	7,49	4,5	11,99	12,5	76,9	5,8
16	13,35	5,0	18,35	2,6	90,0	2,4
17	—	6,8	—	9,1	94,2	—
18	7,12	—	—	10,9	76,06	6,19
20	6,77	6,7	13,47	9,0	81,5	2,5

Для некоторых проб углей и сланцев было сделано определение общего аммиака в водном погоне; при этом получены следующие цифры:

ТАБЛИЦА 3

№№ почек	2	6	9	11	12	16	18	20
Содержание в 1 литре водно- го погона грамм № 3 NH_3	1,29	1,24	1,19	1,48	0,46	0,12	1,21	1,35

В отношении горючих сланцев на основании результатов исследования, нужно отметить, что только сланец типа богхеда (проба № 13) дает более или менее значительный выход дегтя остальные образцы сланцев дают при перегонке ничтожные выходы дегтя и в этом отношении не представляют интереса; мало того, эти сланцы, сопровождающие угли в шахте № 7, очевидно необходимо было бы отделять от углей при использовании последних как материала для перегонки, во избежание понижения выходов дегтя и повышения зольности в полукоксе.

Что касается собственно углей, то все исследованные образцы дают выходы продуктов перегонки сравнительно близкие между собой, как это видно из табл. 4, где в круглых числах даны для всех проб углей выходы дегтя и полукокса, рассчитанные в кг на тонну сухого угля.

ТАБЛИЦА 4

№№	Деготь	Полукокс
2	115	755
5	115	765
6	77	820
9	100	792
11	94	793
13	96	776
15	125	769
18	109	761
20	90	815

Предполагая, что угли данной шахты эксплуатировались бы таким образом, что весовое количество добываемых углей было бы пропорционально мощности пластов и отдельных пачек, при чем угли шли бы в переработку в такой смеси, для дальнейшего исследования была взята смесь из образцов угольных пластов без сланцев.

ТАБЛИЦА 5

W ^л %	A ^с %	V ^с %	V ^г %	K ^г %	S ^с %	Q ^л _в кал	Q ^г _в кал	Характер кокса
6,46	7,81	39,54	42,88	57,12	0,82	6350	7363	Не спекшийся

Перегонка смеси углей в алюминиевой реторте

Для технического состава этой смеси анализом найдены следующие цифры:

Первоначально смесь углей была подвергнута перегонке в алюминиевой реторте в обычных условиях; уголь в реторту вносился в воздушно-сухом состоянии. При перегонке получено:

В % на сухой уголь —

Пирогенетической воды	5,8
Газового бензина	0,25
Дегтя	8,8
Полукокса	76,9
Газа (и потерь)	8,25

Из продуктов дистилляции, полученных при этой перегонке, были исследованы газовая вода и газ.

Общее количество газовой воды для угля с 6,46% влаги было 12,3%.

Газовая вода показывает щелочную реакцию и содержит:

Свободного NH ₃	0,17%
Связанного NH ₃	0,02 "
Общее количество NH ₃	0,19 "

В первичном газе для среднего его состава найдено горючих составных частей:

CO	2,0% об.
Тяж. углеводородов	3,4 " "
H ₂	15,6 " "
CH ₄	59,0 " "
H ₂ S	0,9 " "

Определение теплотворной способности газа в калориметре Юнкера дало — 6475 калор/м³.

Указанный выход дегтя (8,8%) получен из мелкого угля, вполне проходящего через сито с отверстиями в 1 мм. Был сделан опыт перегонки той же смеси углей и в тех же условиях, но в более крупном измельчении с прохождением через сито с отверстиями в 5 мм и с остатком в 45% на сите с отверстиями в 1 мм.

Выход дегтя для этого случая составил 7,8% на сухой уголь, т-е. на 1% меньше по сравнению с мелким углем.

Перегонка смеси угля в большой реторте.

(Совместно с А. Н. Ворсиным).

Для получения первичного дегтя в количестве, необходимом для подробного исследования, угольная смесь была подвергнута разложению при низкой температуре в вертикальной железной реторте, вмещавшей в печь.

Реторта круглого сечения имеет размеры: высота 1,12—1,18 м, диаметр — 0,62 м. Во избежание перегрева угля у стенок при непосредственном огневом обогреве, угольная загрузка помещалась не прямо в реторту, а во внутренний сосуд из кровельного железа диаметром — 0,58 м и высотой — 1,09 м, так что между боковыми стен-

ками внутреннего сосуда и реторты оставался промежуток в 20 мм, а со стороны дна около 90 мм; эти промежутки играли роль воздушной бани. Кроме того во внутреннем сосуде монтирована труба, составленная из полых железных конусов, расширяющихся книзу и установленных с прозорами между ними. Этим достигается уменьшение толщины слоя угля, который помещается в кольцевом пространстве, и ускорение вывода продуктов перегонки.

В реторту была засыпана угольная смесь в количестве 90 кг (возд. сух.), измельченная соответственно прохождению через сито с отверстиями в 5 мм.

Условия перегонки были следующие: при помощи эксгаустера поддерживалось все время небольшое разрежение в 10-15 мм водяного столба, в нижнюю часть реторты через барботирующую трубу вводился в небольшом количестве водяной пар (из котла давлением в 3 атм.).

Обогревание велось постепенно, при чем конечная температура наблюдаемая по ртутному термометру, в верхней части реторты, была 423°; в нижних частях реторты, приблизительно — 450°. Перегонка продолжалась 25 часов. Ход перегонки представлен в таблице 6.

ТАБЛИЦА 6

Время	Температура	Разрежение	Примечание
21½ ч.	—		Затоплена печь
3 "	150		Начало отделения водного дестиллята.
4 "	150		
5 "	177		Пущен пар.
6 "	195		
7 "	208		
8 "	223	10—15	Приведен в действие эксгаустер.
9 "	240	"	Отобрано около 12 литров водного дестиллята
10 "	250	"	
11 "	258	"	
12 "	270	"	
13 "	287	"	Появился маслянистый дестиллят.
14 "	308	"	
15 "	330	"	
16 "	355	"	
17 "	358	"	
18 "	366	"	
19 "	375	"	Дано большее количество пара, так как реторта начала перегреваться внизу.
20 "	375		
21 "	384	10	Идет густой дегтярный погон.
22 "	389		Т о ж е
23 "	404	"	"
24 "	406	"	Количество дегтя сильно уменьшилось.
1 "	423	"	Идет незначительное количество дегтя.
1—30 "	423	"	Дегтя в дестилляте нет, перегонка закончена.

При перегонке собраны вода и деготь; газовый бензин в виду отсутствия в установке промывателей не улавливался.

Газовая вода в значительной степени разбавленная, вследствие введения во время перегонки пара в реторту, не представляла интереса для исследования. Общее количество водного погона составило около 20 кг.

Полукокс получился совершенно не спекшийся и легко извлекался из реторты в виде зерен, при чем, так же, как и взятый уголь, вполне проходил через сито с отверстием в 5 мм.

Анализ для полукокса дал следующие цифры:

ТАБЛИЦА 7

W _л %	A _с %	V _с %	V _г %	K _г %	S _{об.} %	Q _в ^л к	Q _в ^г %	Характер кокса
3,04	9,50	9,22	10,18	89,82	0,75	6992	7968	Не спекшийся

Полукокс, как видно, характеризуется невысоким содержанием золы и серы, но получается порошковатым или зернистым в зависимости от степени измельчения угля, взятого в переработку; использование полукокса как топлива, повидимому, возможно двояким способом или в качестве пылевидного с дальнейшим измельчением, или путем аггломерации с превращением в брикеты.

Исследование дегтя

Деготь сравнительно легко отстаивается от воды. Отстоянный и отделенный от воды деготь показал содержание влаги в 3,6%, что было найдено обычным способом путем перегонки дегтя с ксилолом. Такое количество воды деготь удерживает прочно, представляя однородную жидкость.

Свойства дегтя:

Удельный вес	0,988
Температура вспышки	45,1°
Вязкость по Энглеру при 50°	E ₅₀ = 1,76
Теплотворная способность (высшая)	Q _b = 9835 Кал. ¹

Деготь содержит:

Кислых веществ, извлекаемых раствором соды	около 1,2 %
Кислых веществ, извлекаемых раствором едкого натра (фенолов)	15,0 "
Оснований	3,4 "
Парафина	2,7 "
Свободного углерода	0,39 "
Серы	0,64 "

По сравнению с дегтем типичных сапропелитов² данный деготь характеризуется очень высоким удельным весом, тем не менее он является не ароматизированным первичным, на что указывает низкое содержание свободного углерода и отсутствие нафталина, которое, как известно, характеризует первичный деготь. Далее следует отметить очень высокое содержание в дегте оснований, обычно не имеющее места ни в первичном, ни в коксовальном дегте; в последнем органические основания присутствуют в количестве долей процента.

Деготь был подвергнут перегонке, при чем отобрано:

Фракции	Температура	% % от дегтя
I	до 200°	15
II	200—300°	41
III	300—360°	84
остаток и потери		10

Перегонка III фракции производилась при значительном разрежении около 50 мм ртутного столба.

¹ Теплотворные способности и серы, и дегтя, и масел определялись в калориметрической бомбе Крекера, для летучих масел в желатиновых капсулах.

² Удельный вес первичного дегтя Барзасского сапропелита 3-го месторождения—0,888.

Фракция I: Темное масло; удельный вес $\gamma = 0,847$ содержит:

Карбоновых кислот	2,6 %
Фенолов	10,8 "
Оснований	5,2 "
Нейтральных веществ	81,4 "

Сырое масло подвергнуто очистке раствором соды, едкого натра $^{\circ}\text{B}$ и, затем, 30% серной кислотой, промыто и перегнано; получилось масло желтого цвета, почти не темнеющее при дальнейшем стоянии, со следующими свойствами:

Масло № 1:

Легкое, типа бензина.

Удельный вес γ^{17}	0,803
Пределы перегонки	100—180 $^{\circ}$
Температура вспышки	2,4 $^{\circ}$
Число непердельности (с конц. H_2SO_4)	32,0
Иодное число	109
Содержание серы	0,98 %

Разгонка масла в колбе Вюрца:

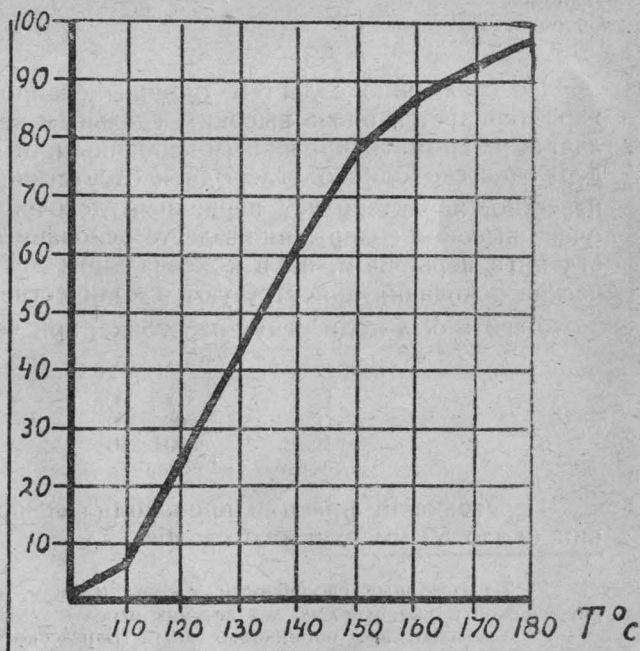
Первая капля дестилата при 100 $^{\circ}$

Отгоняется до 110 $^{\circ}$	7 %
" 120 $^{\circ}$	24 "
" 130 $^{\circ}$	44 "
" 140 $^{\circ}$	62 "
" 150 $^{\circ}$	79 "
" 160 $^{\circ}$	88 "
" 170 $^{\circ}$	93 "
" 180 $^{\circ}$	97 "
Остаток в колбе	2 "
Потери	1 "

Кривая разгонки:

В виду устойчивости и отсутствия осмоления очистка масла концентрированной серной кислотой не требуется, но высокое содержание серы, повидимому, должно повлечь за собою специальные приемы очистки аналогично тому, как это имеет место при обработке масел, получаемых из нефти с высоким содержанием серы. Нужно отметить также, что в отношениях пределов выкипания данное масло вполне отвечает нефтяному лигроину, но по удельному весу и по температуре вспышки сильно отличается

%% объема



ся как от нефтяного бензина, так и от соответствующих масел из дегтя сапропелитов, имея больший удельный вес и более высокую температуру вспышки.

Выход масла № 1 от дегтя	12%
„ „ от сухого угля	1 „
„ „ на тонну сухого угля	10 кг
Фракция II. Масло темного цвета; уд. вес $d_{17} = 0,966$ содержит	
Карбоновых кислот	2,0%
Фенолов	32,7 „
Оснований	6,4 „
Нейтральных веществ	58,9 „

После очистки щелочью и разбавленной серной кислотой перегоняется в виде почти безцветной жидкости, но скоро становится совершенно темной. К такому маслу был применен обычный способ очистки концентрированной серной кислотой; кислота прибавлялась к маслу постепенно отдельными порциями, всякий раз в количестве 2% от веса масла. Каждая прибавка кислоты сопровождалась сильным осмолением и выделением сернистого газа. После прибавки 8% серной кислоты масло было промыто, нейтрализовано слабым раствором щелочи и перегнано в виде светлой жидкости, которая, однако, вскоре снова сделалась темной.

Потеря при очистке серной кислотой, взятой в количестве 8%, составила около 5,5% от веса взятого масла. В дальнейшем при опыте с отдельной порцией масла, количество серной кислоты было доведено до 26%, но и при этом оказалось, что масло после перегонки одинаково темнеет. Таким образом увеличение количества серной кислоты даже за пределы экономически возможного не дает светлого продукта, а потому обычный способ очистки серной кислотой нужно считать непригодным. Здесь приходится искать других путей для очистки или для самой переработки дегтя, чтобы получить другого характера масло, или же остановимся на темном продукте, получаемом при очистке сырого масла серной кислотой, взятой в количестве 8%, приняв такой компромисс при условии практической годности темного продукта.

Такой продукт представляет собою масло, почти черного цвета в отраженном свете, и вишнево-красного в проходящем.

Свойство такого масла следующее:

Масло № 2.

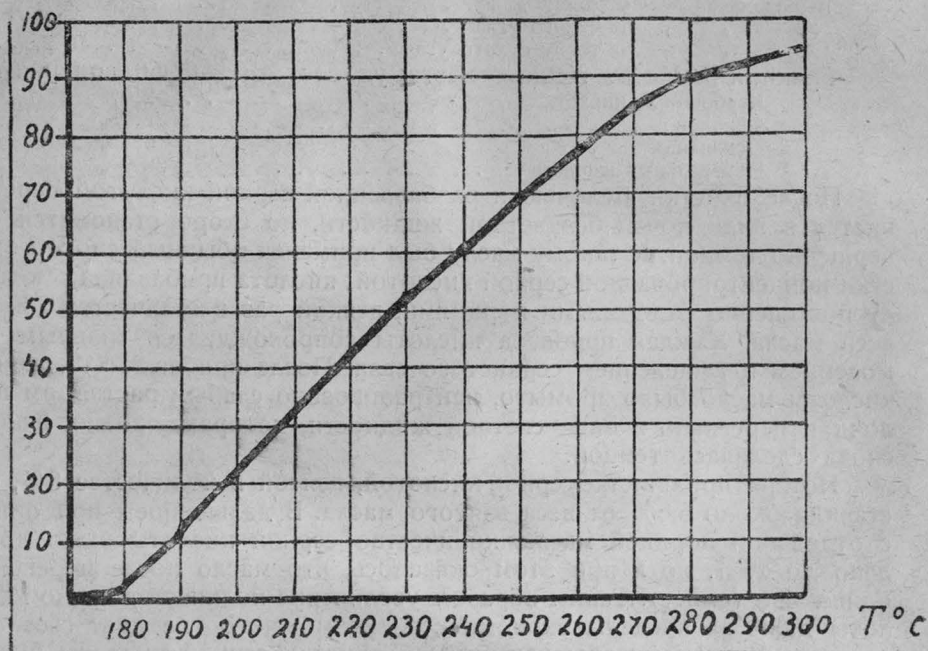
Удельный вес d_{20}	0.910
Пределы перегонки	172—302
Температура вспышки	72,5°
Число непердельности (с H_2SO_4)	30
Иодное число	73
Теплотворная способность (выш.)	10400 К
Содержание серы	0,73%

Разгонка масла в колбе Вюрца.

Первая капля	172,2°
Отгоняется до 180	2%
„ 190	13 „
„ 200	22 „
„ 210	32 „
„ 220	43 „
„ 230	52 „
„ 240	61 „
„ 250	69 „
„ 260	78 „
„ 270	85 „
„ 280	90 „
„ 290	93 „
„ 300	95 „
Остаток и потери	5 „

Кривая разгонки.

% объема



Выход масла № 2:

От дегтя 19,1 проц.
От сухого угля 1,7 "
На тонну сухого угля 17 кг.

Фракция III. Темное масло, при обыкновенной температуре мало подвижно с выделившимися сгустками парафина. Подвергнуто обычной обработке, после промывки щелочью и кислотой охлаждено до -15° и взято на вакуум — фильтрацию для отделения парафина. После этого масло характеризуется следующим образом:

Масло № 3. Тяжелое:

Удельный вес 0,973
Температура вспышки 108°
Иодное число 61
Вязкость при 50° по Энглери 2,6

Вязкость масла была определена в капиллярном вискозиметре Оствальда и оказалось равной 9,1. Эта величина для выражения ее по Энглери пересчитана по формуле Уббелюде¹:

$$\eta_d = d \left(4,072 E - \frac{3,514}{E} \right),$$

где:

η_d — вязкость по капиллярному вискозиметру

d — плотность масла.

E — единицы Энглера.

Выход масла № 3 составляет:

От дегтя 34 проц.
От сухого угля (кругло) 3 "
На тонну сухого угля 30 кг.

¹ Л. С. Блох и А. Ф. Добрянский „Вязкость нефтяных продуктов“ 1927.

Выделенный из тяжелого масла парафин, по аналитическому определению должен дать выход:

От дегтя 2,7 проц.
От сухого угля 0,23 "
На тонну сухого угля 2,3 кг.

Газовый бензин по причине отсутствия промывателей в большой установке не мог быть извлечен; выход его определен при перегонке угля в лабораторной реторте в 0,25% от веса сухого угля. Следовательно, на тонну сухого угля можно считать выход этого наиболее легкого масла примерно в 2,5 кг.

Кислоты, фенолы и основания

Выделенные из масел раствором углекислого натра карбоновые кислоты после подкисления щелочного раствора были извлечены эфиром, эфирные вытяжки высушены и эфир отогнан. Кислоты при этом получились в виде темных жидкостей, весьма энергично реагировавших с бромом.

Общее содержание фенолов в дегте — 15%; наибольшее же количество их сосредоточивается во II фракции дегтя.

На тонну сухого угля выход фенольных масел составляет — 13 кг.

Уже было отмечено, что исследуемый деготь характеризуется высоким содержанием оснований. Последние были выделены из масел при помощи разведенной серной кислоты и, после разложения щелочью, экстрагированы эфиром. Полученные из вытяжек по отгонке растворителя основные масла соединены вместе и разогнаны из маленькой шариковой колбы; при этом в меньшем количестве получена пиридиновая фракция и значительно больше оснований группы хинолина (до 250°).

В итоге имеем следующие выходы продуктов на тонну сухого угля в округленных и приблизительных цифрах:

Полукокс 770 кг.
Сульфат аммония 1,5 "
Газовый бензин 2,5 "
Газ 55 м³
(150)
Деготь сырой 88 кг.
Из дегтя:
Легкое масло № 1 10 кг
Среднее масло № 2 17 "
Тяжелое масло № 3 30 "
Феноловое масло 13 "
Ароматич. основания 3 "
Карбоновые кислоты 1 "
Твердый парафин 2,3 "

На основании цифр (таблицы 7, 8, 9), полученных при перегонке угля и анализа продуктов, можем иметь суждение о распределении серы и азота, а также тепла в продуктах полукоксования.

Распределение серы

ТАБЛИЦА 8

	Выход продуктов на сухой уголь	Содержание серы	Содержание серы в продукте из 100 г. сух. угля	В процен-тах S
Уголь	—	0,82 проц.	0,82 гр.	100,0
Полукокс	76,9 проц.	0,75 "	0,56 "	68,3
Деготь	8,8 "	0,64 "	0,06 "	7,4
Газ	55 лит. (1кг.)	1,28 г. (100 л.)	0,07 "	8,5
Газовая вода	5,8 "	из разности	0,13 "	15,8

ТАБЛИЦА 9

Распределение азота

	Выход продуктов на сухой уголь	Содержание азота	Содержание аз. в продуктах из 100 гр сухого угля	В процентах N
Уголь	—	1,60 проц.	1,60 гр.	100,0
Полукокс	76,9 проц.	1,99 „	1,53 „	95,6
Газовая вода	5,8	0,34 „	0,02 „	1,2
Деготь и газ	12,1 „	из разности	0,05 „	3,1

Распределение тепла

ТАБЛИЦА 10

Баланс теплопроизводительности	На 1 кг.	Сухого угля
Приход	Калории	Проц.
Теплопроизводительность угля .	7363	100,0
Расход		
Теплопроизводительность полукокса	6127	83,2
Теплопроизводительность сырого газа	356	4,8
Теплопроизводительность дегтя .	865	11,8
Итого	7348	99,8
Невязка	15	0,2

Подводя итоги настоящему исследованию рядовых Черемховских углей, следует сказать, что получаемый из них в обычных условиях первичный деготь дает при простой его перегонке такие масла, из которых только наиболее легкие являются устойчивыми, светлыми продуктами при значительном, однако, содержании серы. Средние масла, которые по температурам кипения могут быть отнесены к керосиновым, но отличаются от обычного керосина по другим свойствам, как это следует из описания данного выше,—получаются темными при обычных способах обработки и, вместе с тем, характеризуются высоким содержанием серы. Тяжелое масло имеет слишком малую вязкость, чтобы быть использованным в качестве смазочного материала.

В связи с этим требуются, очевидно, иные пути для переработки первичного дегтя и масел, например, при помощи крекинга или гидрирования в тех или иных условиях и это, надо полагать, имеет смысл, если принять во внимание большие запасы Черемховских углей и их доступность в отношении эксплуатации.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЙ ОТЧЕТ ОБ ИССЛЕДОВАНИИ ПЕРВИЧНОГО ДЕГТЯ МАЛОГО ПЛАСТА ЧЕРЕМХОВСКИХ КОПЕЙ

Средняя проба всех пачек углей «Малого пласта Черемховских копей», присланная в Институт в двух запаянных железных банках, общего веса около 32 кг, представляла собой весьма разнородную смесь: на ряду с кусками блестящего, чистого угля с раковистым изломом, попадались куски слоистого угля, более или менее загрязненного минеральными прослойками, а также куски плотной углесто-глинистой породы темнубурого цвета. Величина отдельных кусков колебалась в пределах от нескольких миллиметров до 10-15 см. Никаких указаний о способе взятия пробы прислано не было, поэтому остается невыясненным, сохранены ли, например, в присланной пробе количественные соотношения отдельных пачек пласта. Величина отдельных кусков, при их разнообразии и при сравнительно небольшом общем весе присланной пробы, крайне затрудняет соблюдение этого необходимого требования и невольно заставляет сомневаться в том, что набранная таким образом проба могла бы вполне точно охарактеризовать среднее качество угля большого и сложного пласта. Следует также принять во внимание, что встречающиеся в пробе куски пустой породы должны будут отойти при сортировке в отвал, в результате чего повысится среднее качество выпускаемого шахтой продукта.

Все эти соображения нужно иметь в виду при оценке проводимых результатов исследования присланной средней пробы углей Малого пласта.

1. Технический анализ. Содержание обеих банок было измельчено до величины кусков в 1—1,5 см и тщательно перемешано, после чего была взята, по правилу параллелограмма, средняя аналитическая проба весом около 1 кг. Химический состав пробы характеризуется следующими данными:

Влага	8,85 проц.
Зола (сухого угля)	9,14 "
Летучие (по Муку на вл. и зольн. уг.)	46,4 "
Сера (по Эшка на сух. угл.)	1,21 "
Азот (по Кьельдалю на орг. мас.)	1,47 "
Элемент. состав: С	77,57 "
Н	5,68 "

Перегонка угля из алюминиевой реторты Ф. Фишера (50 гр) дала следующие результаты:

Полукок	65,6 проц.
Первичный деготь	13,8 "
Вода общая	14,0 "
Вода пирогенетическая	5,4 "
Газ (и потери)	6,6 "

2. Исследование первичного дегтя. Для изучения состава первичного дегтя присланная проба, измельченная до величины кусков 1-1,5 см., была подвергнута полукоксованию во вращающейся реторте Ф. Фишера при максимальной температуре печи в 500°. Продолжительность перегонки равнялась 5½-6 часам. В результате двух перегонок было прококсовано 31 кг угля и получено 3530 г. сухого дегтя. Это соответствует 11,4% в пересчете на исходный сырой уголь. Полученный первичный деготь легко отделяется в подогретом состоянии от подсмольной воды.

Характеристика первичного дегтя

Влажность	0,9 проц.
Удельный вес	0,9986
Температура вспышки	32°
Температура застывания	около 15°
Вязкость	3,2
Элементарный состав	
C	81,99 проц.
H	9,15 "
S (в бомбе)	0,80 "
O + N	8,06 "
Теплотворная способность	9242 кал.

Перегонка дегтя по Энглеру в стандартных условиях дала следующие результаты:

Начало кипения — 75°

Отгонялось до 120° — 5,7 %	Отгонялось до 260° — 35,3 %
" до 180° — 9,7 "	" до 280° — 42,9 "
" до 200° — 14,3 "	" до 300° — 51,3 "
" до 220° — 21,0 "	" до 320° — 60,3 "
" до 240° — 28,3 "	" до 330° — 65,3 "

Оставшийся в колбе блестящий хрупкий пек черного цвета имел точку размягчения, определенную по методу Кремер Сарнов — 55° и зольность — 0,15%.

Для отделения легких погонов смола была подвергнута перегонке с водяным паром при 100°, при чем получено 14,4% бензина (1,64% в пересчете на исходный уголь). Нелетучий с водяным паром остаток представлял собой тяжелую вязкую жидкость, застывающую при комнатной температуре с удельным весом — 1,028.

Вязкость неперегоняющегося с водяным паром остатка, определенная в вискозиметре Энглера при 60° — 6,7.

Остаток был растворен в бензоле, профильтрован и обработан последовательно 5%-ным раствором серной кислоты, 3%-ным раствором бикарбоната натрия и 10%-ным раствором едкого натрия для удаления оснований, кислот и фенолов. После этого растворитель (бензол) отгонялся и остаток обрабатывался 15-кратным объемом петролейного эфира. Выпавшие асфальтены отфильтровывались через взвешенный фильтр и высушивались до постоянного веса.

Следует заметить, что количество асфальтенов, определенное по указанному способу (1,4%), будет ниже тех величин, которые получаются при осаждении этих веществ из необезфеноленного дегтя, так как в последнем случае в осадок переходит вместе с асфальтенами также и часть высокомолекулярных фенолов, нерастворимых в петролейном эфире.

После удаления бензина остаток дегтя обрабатывался 10 кратным объемом ацетона. Парафин, выпавший при охлаждении раствора до —20°, был отфильтрован и промыт небольшим количеством ацетона. Перекристаллизованный один раз из ацетона он имел точку плавления 39-46°. Остаток дегтя после удаления парафина имел вид густого черного масла со слабым запахом.

Удельный вес остатка — 1,03; его вязкость по Энглеру — 3,4.

Состав первичной смолы выражается следующими цифрами:

Веществ перегоняющихся с вод. паром	14,4 проц.
Органических оснований (общ. кол.)	1,6 "
Из них летучих с водян. паром	0,1 "
Органических кислот (общ. колич.)	0,3 "
Из них летучих с водяным паром	следы
Фенолов (общее количество)	25,7 "
Из них летучих с водяным паром	1,4 "
Асфальтенов	1,4 "
Сырого парафина	5,3 "

3. Исследование бензина. Перегоняющиеся с водяным паром легкие погонь дегтя представляли собой подвижную жидкость желтого цвета. При стоянии на свету бензин постепенно приобретает темную красно-бурую окраску. Однако даже при долгом стоянии (более 2-х месяцев) стенки сосуда оставались чистыми и не покрывались обычным темно-красным налетом.

Полученный бензин был последовательно обработан растворами кислоты, бикарбоната и щелочи, при чем было выделено:

Органических оснований 0,5 проц.
Органических кислот следы
Фенолов 10,4 проц.

Освобожденный от кислых и основных веществ бензин промылся водой до нейтральной реакции и сушился над хлористым кальцием.

Результаты исследования нейтрального бензина:

Удельный вес $d_{15}^{20} = 0,8320$ проц.
Температура вспышки 60°
Иодное число 111,5
Элементарный состав C 86,59
H 12,03
S 1,06
Теплотворная способность 11051 калорий

Перегонка нейтрального бензина по стандартному способу Энглера дала следующие результаты:

Начало кипения 74°					
Отгонялось до 90°	1,8	%	отгонялось до 180°	60,6	%
" " 100°	6,4	"	" " 190°	69	"
" " 110°	12,0	"	" " 200°	75	"
" " 120°	17,4	"	" " 210°	81	"
" " 130°	22,8	"	" " 220°	85	"
" " 140°	30,1	"	" " 230°	90	"
" " 150°	38,1	"	" " 240°	93	"
" " 160°	46,2	"	" " 250°	95	"
" " 170°	53,0	"	" " 260°	97	"

**К. С. КУРЫНДИН, Е. Н. ЛОСКУТОВА,
М. П. КОЧНЕВА**

(Лаборатория полукоксования НИУИ)

К ВОПРОСУ ПОЛУКОКСОВАНИЯ ЛЕНИНСКИХ И ХАКАССКИХ УГЛЕЙ

Полукоксование углей пластов Журинского (Ленинского района) и «Великан» (Хакассия).

В ближайшие годы в Сибири будет создана совершенно новая для СССР отрасль промышленности — полукоксовая. Составляемая Западно-Сибирским крайпланом вторая пятилетка (на 1932-37 гг.) намечает строительство в первые же годы пятилетки 10 заводов по полукоксованию с общей производительностью свыше 20 млн тонн угля. Из этого числа на долю Барзасских сапропелитов приходится 2 млн тонн. Все остальные угли, предназначенные для полукоксования, будут Ленинские, Хакаские и, возможно, некоторых других месторождений.

Поэтому лаборатория полукоксования начала теперь же работу по исследованию углей Ленинского и Хакаского района, ставя себе целью выяснить, какие выхода первичной смолы, полукокса и швельга-

за дают эти угли при полукоксовании, каковы будут технологические и химические свойства этих продуктов, каковы должны быть условия самого процесса полукоксования и какие способы переработки и использования продуктов полукоксования будут наиболее целесообразными.

Полукоксование ленинских углей

Нами были исследованы два образца углей Журинского пласта, характеризующиеся следующими данными технического анализа:

ТАБЛИЦА 1

Место взятия пробы	Wp	W _л	A _л	V _л
Шахта Ленинская, между 9 и 10 конвейер южн. штрека	7,13	3,58	3,00	40,51
Шахта Ленинская 6-я машинная лава	6,80	2,06	4,00	40,12

Полукоксование проводилось нами в железной реторте с электрическим обогревом; загрузка реторты — 200-300 гр.

Результаты полукоксования (среднее для первого образца из 19 и для второго из 7 опытов) сведены в таблицу 2.

ТАБЛИЦА 2

Наименование пробы	Первич. смолы в %	Полукоксов. в %	Подсм. воды в %	Газы + потери в %	Реакц. подсм. воды	Характер полукоксовки	Конечн. темп. перегон.	Продолж. перегонки
Из 9-10 конвейер. штрека шахты Ленинской	14,3	65,0	13,4	7,3	Щелочн.	Слегка слипш	470°	1 час 20 м.
6-я машинная лава шахты Ленинской	15,5	64,1	12,1	8,3	"	"	"	"

В виду значительного сходства как данных технического анализа, так и результатов полукоксования, первичные смолы обоих образцов были соединены и подвергнуты уже в виде смеси дальнейшему исследованию.

Состав смолы оказался следующим:

Кислых частей	30,9 проц. (45 проц. по объемному методу)
Основных частей	0,6 "
Нейтральных частей	61,6 "
Воды	3,7 "
Потеря при обработке	3,2 "
Парафина в сырой смоле (определено по способу Гольде)	5,3 "

Обращает на себя внимание значительно пониженное содержание фенолов по сравнению с обычным в 45-50% для газопламенных углей.

По поводу приведенных данных и самого хода анализа считаем не лишним сделать несколько замечаний (в равной степени относятся они и к анализу смолы Хакасских углей).

Порядок обработки первичной смолы был таков: сначала 10%-ой серной кислотой, а затем щелочью.

В случае обработки 20%-ой NaOH процент так называемых «нейтральных масел», поглощаемых щелочью, достигает 25-30%, при

обработке же 10%-ой NaOH этот процент снижается до 12%, и самая обработка в последнем случае проходит много легче.

«Нейтральные масла», выделенные из щелочного раствора фенолятов, при помощи серного эфира, представляют собой твердую асфальтообразную массу.

Содержание воды в смоле определялось по способу Дина; растворителем применялся бензол, в тройном объеме.

При разложении щелочного раствора фенолятов серной кислотой фенолы всплывают в виде маслянистого слоя; часть фенолов нерастворима в бензоле и растворима в метиловом спирте; при многократной обработке бензолом эта часть фенолов приобретает постепенно более светлый, коричневый оттенок. Из 30,9% общего содержания в смоле кислых частей — 22,5% растворимых в бензоле, 8,4% нерастворимых в бензоле, но растворимых в метиловом спирте.

Что касается оснований, то здесь надо отметить, как постоянное явление при разложении кислотной вытяжки оснований щелочью, образование большого количества объемистых грязно-серого цвета хлопьев, при фильтровании медленно высыхающих на фильтре в виде небольшого сухого налета; значительная часть этих хлопьев растворима в ацетоне.

Из экспериментальных данных как этой работы, так и предыдущих (см. нашу статью о Барзасских сапропелитах), мы также пришли к выводу о неприемлемости определения асфальтенов в сырых первичных смолах по способу, принятому в нефтепромышленности; на это имеются также указания как проф. Стадникова («Нефтяное хозяйство», 1928 г.), так и еще ранее у Ф. Фишера. Abh. (zur Kenntnisd. Kohle. Bd. 1, S. 125): при обработке петролейным эфиром сырой смолы из нее осаждается большая часть кислых высококипящих частей.

Приступая к техническому анализу первичной смолы Журинских, а равно и Хакаских углей, мы исходили из мысли о большом сходстве этих углей, относящихся к виду длиннопламенных, с углями газопламенными и потому решили воспользоваться теми методическими указаниями и соображениями, какие встречаются в работах Фр. Фишера и его учеников, весьма широко и обстоятельно исследовавших в лабораторном масштабе полукоксование германских газопламенных углей. Вот что пишет в своей статье Gluud.

«Для технической переработки первичной смолы каменных углей могут быть приняты во внимание два принципиально различных пути. Или работают на смазочные масла, или на горючие Brennöle. При работе на смазочное масло получают, как побочный продукт, «каменноугольный» парафин, и меньшие количества горючих масел, а также красные смолообразные продукты, для которых можно найти применение, как лака или окрашивающего средства.

Если хотят идти по этому пути, то должно первичную смолу перегонять с перегретым паром или лучше с вакуумом и перегретым паром.

Если же хотят получать горючие масла (Brennöle), то просто перегоняют первичную смолу точно так, как перегоняют буроугольную смолу, обыкновенную каменноугольную смолу и все другие смолы, а именно на голом огне...

От смазочных масел в этом случае нужно отказаться, так как они не переносят прямой перегонки.

По какому из этих двух путей пойти, это, конечно, дело экономики.

¹ Abh. z. Kenntnis d. Kohle, Bd 3, S. 46.

«...Если удастся для фенолов найти полезное применение, будущее совершенно несомненно принадлежит первому методу переработки, а именно перегонке с паром.

При работе на горючие масла имеют то преимущество, что здесь не следует беспокоиться о присутствии и использовании фенолов первичной смолы, в то время, как при переработке первичной смолы на смазочное масло фенолы должны быть удалены, при желании получить действительно хорошее смазочное масло...».

Так как, по нашему мнению, перегонка первичных смол на будущих полукоксовых заводах Сибири будет вестись при помощи перегретого пара, то мы поставили себе целью определить те выходы легких продуктов (бензина и керосина), которые дает именно такой способ переработки. Не имея в то время ни оборудования, ни достаточного количества смолы, которые позволили бы нам произвести фракционированную перегонку смол с перегретым паром, так, как это делал например, Фишер и Глууд¹, мы остановились на той упрощенной методике, которая приводится в цитированной выше статье; мы надеялись при этом получить возможность хотя бы качественного суждения о том, содержит ли в себе исследуемая нами смола вязкие смазочные масла.

Сначала смола была подвергнута перегонке с паром (температура выходящих из колбы паров 120°). Мы ожидали, что весь керосин (до 300° С) при этом перейдет в дистиллат. Дистиллат в количестве 16,5% от сырой смолы был освобожден обычным путем от кислых и основных частей, и из него перегонкой на голом огне отобран бензин (до 200° С); остаток же был отнесен нами к керосиновой фракции.

Неперешедшая с паром часть смолы была обработана 3½ объемами легкого бензина (выкипание при 90° С).

Растворившаяся в бензине часть смолы была отделена от оставшейся нерастворенной смолообразной массы, заключавшей в себе большую часть высокомолекулярных кислых соединений. Растворенная в бензине часть смолы обычным путем была освобождена от кислых и основных частей и от растворителя—бензина (под конец отгонкой его под вакуумом на кипящей водяной бане).

Оставшееся после этих операций масло, при обыкновенной температуре мажеобразной консистенции, как оказалось при перегонке, содержало в себе 36,8% фракций до 300° С.

Повидимому, столь высокое содержание керосиновых фракций в остатке после перегонки смолы объясняется недостаточно сильным током пара при перегонке (из-за опасности перебросов).

Нейтральный дистиллат, после выделения из него фракций до 300° С, был обеспарафинен при помощи ацетона и освобожден от ацетона отгоном его на кипящей водяной бане сначала при обыкновенном давлении, потом—под вакуумом. Оставшийся дистиллат представляет собой маловязкое темное масло.

Нерастворимая в бензине часть смолы, не перешедшая с паром, была растворена в бензоле и освобождена от кислых и основных частей. При этом получено лишь 10,88% нейтрального вязкого масла (3,17% на сырую смолу), выделенного в пределах 124-293° при 9 мм.

Ниже мы приводим цифровой материал. А здесь хотели бы обратить внимание на неоднократно уже наблюдаемое нами явление.

Порядок обработки нерастворимой в легком бензине части смолы был такой: сначала — 5%-ой H_2SO_4 , потом 10%-ой щелочью; при

¹ Fischer und Gluud «Smierölgewinnung aus Steinkohle» Abh. z. Kenntniss d. Kohle, Bd 1. S. 123.

обработке кислотой произошло сильное осмоление продукта (около 30% его). Между тем, при всех тех же условиях, при том же порядке обработки еурой первичной смолы такого осмоления не наблюдалось. Это явление — осмоление при обработке кислотой тяжелых частей смолы и отсутствие этого осмоления при обработке исходной первичной смолы кислотой той же крепости — отмечалось нами неоднократно и при исследовании смол других углей; получается впечатление, что присутствие в смоле легких частей оказывает как бы защитительное действие на подвергающиеся осмолению вещества.

При переработке описанным способом первичной смолы нами получено было:

Нейтрального, очищенного бензина (до 200° С)	5,7 проц. на сырую смолу
Нейтрального керосина (очищ.) 200°—300°С	6,6 " " " "
Фракции 124—283°	8,6 " " " "
Парафина с точ. плав. 45—48°	5,3 " " " "
Нейтрального пека с точкой плавления 35,5°	9,6 " " " "
Нейтрального пека с точкой плавления 93,8°С	1,7 " " " "

Бензин. Сырой бензин был очищен 1% технич. H_2SO_4 и перегнан без пара до 200° С. Разложения сернистых соединений запаха SO_2 не наблюдалось. Потери при очистке 10,7%. Полученный бензин бледно-розового цвета, при стоянии потемнел, и на стенках колбы образовался красноватый смолистый осадок. Поэтому бензин был еще раз обработан 1-процент. технич. серной кислоты и перегнан (без пара). Потери при второй очистке — 6,5%.

Общие потери при очистке 17,2% (в заводских условиях и при очистке в один прием), процент потери будет конечно значительно ниже. Полученный бензин почти бесцветен, стабилен при стоянии на воздухе и свету.

Его константы: $d_4^{15}=0,792$; иодное число — 148; анилиновая точка — 20,5° $\frac{1 \text{ об. продукт}}{1,6 \text{ об. анил.}}$

Докторская проба отрицательна.

Фракционный состав характеризуется следующими данными:

ТАБЛИЦА 3

Наименование	% % (вес)	Примечание
До 95°	3,4	Нач. кип. 72°; иодное число 154,8
95—122°	20,1	Иодное число = 161,9
122—150°	34,3	Иодное число = 133,8
150—194°	35,9	Иодное число = 105,8; фракция слегка желтовата
Остаток выше 200°С	4,2	Выкипание 223°
Потери при перегонке	2,1	Анил. точка остатка = 31,5

При обработке бензина 98%-ой H_2SO_4 (3 раза, по английскому стандартному методу) и последующей перегонке от полимеров осталось от бензина 21,4%. Следовательно, сумма ароматических и непредельных углеводородов в бензине равна 78,6% (не учитывая 2-3% неизбежных потерь при обработке). После троекратной обработки серной кислотой и перегонки дистиллат имел анилиновую точку = 69,5°. Дистиллат был еще раз обработан 98%-ой H_2SO_4 в течение получаса уже при нагревании до 50° С.

Анилиновая точка дистиллата повысилась до 70,6° С после его перегонки в тех же условиях до 200° С.

Повышение анилиновой точки продукта на $1,1^{\circ}$ вряд-ли можно объяснить только изменениями во фракционном составе его при последней перегонке (потерей легких частей); повидимому, все же это повышение надо в значительной степени отнести за счет более полного удаления из бензина ароматических соединений.

Если попробовать подсчитать содержание в бензине ароматических и непредельных углеводородов (в отдельности) по методу H. Bso-p'a и Wosга, то, сделав даже значительную «скидку» на те преувеличенные цифры, которые дают для содержания непредельных углеводородов иодные числа — мы получим явно неправильные результаты, а именно: если даже принять содержание моноолефинов, вычисленное по иодному числу и среднему молекулярному весу в бензине, равным 50% вместо 70%, то для ароматических углеводородов мы получим цифру порядка 40-45%; сумма ароматических и непредельных оказывается таким образом равной 90-95% против действительных 75-76%.

Комбинация констант бензина, а равно приведенные выше расчеты приводят к следующим выводам о химическом составе бензина:

1) Несомненно весьма высокое содержание (порядка 45-50%) ароматических углеводородов, за это говорят: необычно высокий удельный вес бензина¹, необычно низкая анилиновая точка его, громадное повышение ее после обработки бензина H_2SO_4 .

2) Довольно значительно содержание непредельных углеводородов (ориентировочно, около 30%). Весьма высокое иодное число очищенного бензина делает вероятным присутствие в бензине заметных количеств циклических непредельных с двумя двойными связями.

Данные технического и химического анализа позволяют утверждать с достаточной обоснованностью, что исследуемый бензин является хорошим моторным топливом с антидетонирующей способностью.

Керосин. Керосин ($200-300^{\circ}\text{C}$) был получен соединением фракций: 1) остатка после отгона бензина до 200°C из перешедшего с паром дистиллата смолы и 2) фракции до 300°C , выделенной из растворимой в легком бензине части смолы, неперешедшей с паром.

Керосин с большим трудом поддается очистке; после 3-х обработок технической H_2SO_4 (2%, 1%, 2%) и ряда перегонок с паром получен продукт желтого цвета, при стоянии все же медленно меняющий первоначальную зеленую окраску на желто-зеленую.

Удельный вес очищенного таким образом керосина — $d_4^{15} = 0,876$; иодное число — 74. анилиновая точка $42,4^{\circ}$ $\frac{1 \text{ об. продукт}}{3 \text{ об. анил.}}$.

Нам думается, что более целесообразным окажется в будущем ограничиться отбором из смолы бензина (лигроина, до 220°C), а керосин и более тяжелые части (фракцию так называемого «газойля», кипящую в пределах $350-400^{\circ}$) использовать как сырье для крекинг-установок.

Обращает на себя внимание довольно значительное содержание в смоле парафина — 5,3%. Точка плавления парафина $45-48^{\circ}$.

Фенолы, выделенные из перешедшего с паром дистиллата смолы, составляли 7,9% от общего количества фенолов, 2,5% от сырой смолы.

При их фракционированной перегонке они распределились следующим образом:

¹ Именно этим большим содержанием ароматических углеводородов, — а не непредельных, как то указано в работе проф. Караваева: «Ископаемые угли Кузбасса», — определяется высокий удельный вес бензина.

ТАБЛИЦА 4

Загружено 20,02 гр.

Наименование фракций	Выход в граммах	% по отношению к сырой смоле
193° — 200°	2,46	0,3
200 — 210°	8,56	1,0
210 — 220°	5,17	0,7
220 — 230	1,92	0,2
Остаток выше 230	1,34	0,1
Потери при перегонке	0,57	—

Полукоксы. Необходимо подчеркнуть, что решающим для полукоксовой промышленности является вопрос об использовании полукоксы.

В случае сапропелитов низкое качество полукоксы (большая зольность) окупается высокими выходами первичной смолы и исключительно благоприятным ее составом; да и сам полукоксы, особенно при работе на обогащенных сапропелитах, будет использован для газогенераторов полукоксовой установки.

Когда же речь идет о переработке полукоксованием таких углей, как Журинские и Хакаские, дающих 12-15% смолы со значительным содержанием кислых частей, с невысоким содержанием легких нейтральных частей, — то здесь вопрос об использовании полукоксы, вопрос качества полукоксы приобретают решающее значение для экономики производства.

«...Во всяком случае главным продуктом перегонки углей при низких температурах остается полукоксы, который и определяет собой экономику этого процесса»¹.

Технический анализ полукоксы дается в таблице 5.

В ней же для сравнения приводим данные проф. Н. М. Караваева².

ТАБЛИЦА 5

Место взятия пробы	W ^л	A ^л	S ^л	На горючую массу		Характер полукоксы
				V	Q _б теплотв. по способн. по бомбе	
Шахта Ленинская, между 9 и 10 кон. штреком (по данным аналитич. лаборатории НИУИ)	0,49	3,94	0,28	11,8	7795	Слегка слипш.
Шахта Ленинская, из забоя 4 бремсберга, верх. пачка (из работ проф. Караваева) . . .	3,01	3,23	0,25	15,1	7868	Слегка слипш.

Приведенные данные с совершенной очевидностью показывают, что полукоксы Журинских углей представляет собой великолепное энергетическое топливо. Поэтому-то и стройка будущих заводов по полукоксованию увязывается со стройкой электростанций или других

¹ Из статьи проф. А. Н. Саханова. «Экономические возможности получения искусственных жидких топлив в условиях СССР». «Нефт. хоз-во». 1930 г. № 2.

² «Ископаемые угли Кузнецкого бассейна». Н. М. Караваев и Рапопорт.

промышленных предприятий, требующих большого количества энергетического топлива.

Швельгаз. Лаборатория не могла, к сожалению, по условиям своего оборудования, произвести определения ни состава газа, ни его теплотворной способности.

В газе содержится, судя по нашим наблюдениям, в согласии с имеющимися по этому поводу литературными данными, довольно много газового бензина; уловленный в конденсационной установке и прибавленный к смоляному бензину он значительно улучшит, «облегчит» у последнего его фракционный состав.

Полукоксование Хакасских углей.

Из углей Хакасии были исследованы две пробы, взятые из пласта «Великан».

Технический анализ исследованных углей дал следующие результаты:

ТАБЛИЦА 6

№№ образцов	Место взятия пробы	W ^л	A ^л	S ^л	V ^л	Характер кокса
1	Пласт Великан, шахта 8, верхняя пачка	7,19	7,68	0,56	36,93	Спекающ., тверд., низк.
2	Пласт Великан, шахта 8, нижняя пачка	5,80	5,08	0,54	37,89	Спекающ., низк., мусор.

При полукоксовании исследуемых углей получено первичной смолы — 12,5-13,5%, полукокса — 64,5-65,5%, газа и потерь — 6-7%, подсмольной воды — 15-16%.

Смола образца № 1 была подвергнута дальнейшему исследованию. Она представляет собой черную густую при комнатной температуре жидкость, по удельному весу близкую к воде.

Состав смолы образца № 1:

Кислых частей	25,0	проц.
Основных частей	1,2	"
Нейтральных частей	68,4	"
Карбондов и пыли	1,5	"
Воды	2,0	"

Смола была перегонкой с перегретым паром (температура выходящих паров — 180° С) разделена на 2 части. Из перешедшей с паром части ее выделено было бензина (очищенного) 6,4% на сырую смолу, 0,8% на уголь, и керосина (очищенного) 7,7% на сырую смолу, 0,96% на уголь.

Кроме того, при переработке смолы выделены из нее следующие нейтральные фракции:

Фракция	170—200°/9 мм—	5,7	проц. на сырую смолу—	0,6	проц. на уголь.
Фракция	200—270°/9 мм—	3,4	" " " "	—0,4	" " "
Фракция	200—332°/9 мм—	8,8	" " " "	—1,1	" " "
Пека	— 4,8	" " " "	"	—0,6	" " "
Пека с точкой плавления 68,3°	—14,8	" " " "	"	—1,9	" " "

Бензин. Бензин, очищенный 1% технической H₂SO₄ и перегнаный до 200°, представляет собой светлую, слегка зеленоватую жид-

кость легкого приятного запаха, устойчивую при стоянии на воздухе и свету. Потери при обработке 10,9%.

Константы очищенного бензина:

Удельный вес $d_4^{15} = 0,787$

Иодное число = 125,9

Анилиновая точка = $24,5^{\circ} \frac{1 \text{ об. прод.}}{1,7 \text{ анил.}}$

Понятие об его фракционном составе дается таблицей 7.

ТАБЛИЦА 7

Наименование фракций	% содержания	П р и м е ч а н и е
До 95°	7,3	Начало кипения 78° , иодное число=165,2
$95-122^{\circ}$	19,5	Иодное число=152,8
$122-150^{\circ}$	32,9	" " =122,9
$150-200^{\circ}$	32,3	" " = 94,0
$200-223^{\circ}$	6,0	" " = 88,2
Потери при перегонке	2,0	

Суммарное содержание ароматических и непредельных (определено обработкой 98%-ой H_2SO_4) равно 82,0%.

Комбинация физико-химических констант свидетельствует о присутствии в бензине большого содержания ароматических (около 40%) и непредельных углеводородов. Такой бензин (отобранный до 220°) явится несомненно прекрасной заменой тракторного лигроина.

Керосин. Керосин ($200-300^{\circ} C$), как и в случае Журинской смолы, очистке поддается с большим трудом. Было произведено 3 очистки его — каждый раз 2% технической H_2SO_4 с последующей перегонкой (с паром) — и все же полученный продукт имеет сильно желтую окраску, при стоянии еще более усиливающуюся. Как и для керосина Журинских углей, наиболее целесообразным использованием такого керосина, на наш взгляд, будет переработка его (в виде фракций газойля, отобранной из смолы от $220-250^{\circ}$ до $350-400^{\circ}$) на бензин путем крекинга¹.

Тяжелые фракции смолы. Фракция $170-200^{\circ}$, отобранная в вакууме при 9 мм остат. давления, темно-коричневого цвета, вязкая жидкость со слабым запахом.

Фракция $200-270^{\circ}$ (при том же вакууме) — темная мало вязкая жидкость.

Фракция $200-332^{\circ}$ (в вакууме при 8 мм) — темное вязкое масло, со слабым запахом.

Пек. Пек при растворении в бензоле дает весьма прочный лак, однако, вследствие наличия в нем кислых частей, пробы на раз'едание 3%-ой щелочью не выдерживает.

Парафин. Общее содержание парафина в смоле достигает 5,0%.

Точка плавления парафина, выделенного нами из различных фракций смолы, колеблется в пределах $40-55^{\circ} C$.

Кислые части. Кислые вещества, содержащиеся в смоле в количестве 25%, распределяются в ней таким образом.

В части смолы, переходящей с перегретым паром до 180° —12,4%, из них кипящих в пределах $200-250^{\circ}$ — 4,5% (на смолу).

¹ Редакция НИУИ считает такой путь мало вероятным, так как при высоком содержании ароматических углеводородов крекинг даст разложение до графита и аза. Здесь скорее нужно идти по пути гидрирования.

Полукок. Полукок содержит в воздушном сухом состоянии — золы 11,54%, влаги рабоч. — 0,65%, летучих — 8,13%, серы — 0,45%. Его теплотворная способность порядка 7300 калорий.

Подсмольная вода содержит общего аммиака — 6,24 гр. на 1 литр, свободного — 5,24 гр. на 1 литр.

Необходимо подчеркнуть, что вопросы наиболее рациональной переработки первичной смолы Журинских и Хакасских углей требуют еще дальнейшего обстоятельного исследования.

В частности, лаборатория считает необходимым в ближайшее время, по получении достаточного количества смолы, детальнее исследовать все еще неясный вопрос о возможности получения из нее, а равно из сапропелитовой смолы, вязких смазочных масел — вопрос весьма важный для Сибири.

Точно также представляется интересным выявить результаты метода переработки первичных смол Журинских и Хакасских углей на легкие горючие масла (перегонкой смол на голом огне).

В экспериментальной части настоящей работы деятельное участие принимали лаборанты М. В. Орлова и Е. П. Скорнякова.

В. ЧУФАРОВСКИЙ

10. ОБОГАЩЕНИЕ СЫРОГО АНТРАЦЕНА КЕМЕРОВСКОГО КОКСОБЕНЗОЛЬНОГО ЗАВОДА ОСНОВАНИЯМИ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ¹

Вопросы очистки сырого антрацена давно уже стали актуальными для коксобензольных заводов, поскольку этот продукт почти не имеет сбыта и залеживается на заводских складах. Между тем, обогащенный антрацен потребляется красочной промышленностью в качестве сырья при синтезе ализариновых красителей и, кроме того, может быть экспортирован за границу.

Еще большее значение приобретает организация производства обогащенного антрацена, теперь при быстром развитии коксобензольной промышленности в Союзе.

Коксобензольными заводами только одного Западно-Сибирского края в ближайшие годы будет выпущено сырого антрацена (из предварительных данных Запсибкраевой плановой комиссии по выработке каменноугольной смолы):

в 1932 г. — 1120 тонн	в 1935 г. — 5600 тонн
„ 1933 „ — 2200 „	„ 1936 „ — 7200 „
„ 1934 „ — 4400 „	„ 1937 „ — 8200 „

Разрешение путей использования таких больших количеств неликвидного сырого антрацена, несомненно, превращается в весьма серьезную проблему.

Вполне понятным поэтому является тот факт, что разработкой и уточнением методов обогащения антрацена за последнее время занимается ряд научно-исследовательских институтов и лабораторий.

**

По Lunge²) каменноугольная смола содержит в среднем 0,3-0,5% антрацена; лабораторные разгонки смолы Кемеровского коксобен-

¹ Работа проведена в лаборатории бывшего Кемеровского коксо-бензольного завода Востугля. Подготовка к работе протекала под руководством проф. Геблера И. В. Обработка материала проводилась в НИИ Востугля.

² Lunge. Die Industrie des Steinkohlenteers u. Ammoniak B. I.

зольного завода дают указания на содержание, примерно, такого же количества антрацена.

Состав антраценового масла, последней фракции, отбираемой при разгонке смолы в температурных пределах от 280-290° до 340-350°, из которой производится выкристаллизация сырого антрацена — изучен весьма слабо.

По Keller² кроме антрацена, антраценовое масло содержит ряд других твердых углеводородов, входящих в состав сырого антрацена: фенантрен, карбазол, нафталин, бифенилоксид, флуорен, хризен, ретен, иногда метил-антрацен и др., при чем только первые два углеводорода в значительных количествах.

Метил-антрацена в сыром антрацене Кемеровского завода, по данным лаборатории экспериментального завода Анилтреста³), не обнаружено, что является весьма ценным, так как метил-антрацен придает целому ряду ализариновых красителей, по свидетельству проф. М. А. Ильинского, нежелательный оттенок и тусклость.

Кроме перечисленных соединений в антраценовом масле содержится небольшое количество твердых основных тел, из которых изучены лишь акридин и гидроакридин, до 5% фенолов, в значительной мере неизвестного строения и, наконец, 1,5-2,5% оснований — гомологов хинолина.

Сырой антрацен Кемеровского коксобензольного завода, после отделения от него на фильтр-прессе масла имеет указанное в таблице 1 содержание влаги и чистого антрацена.

ТАБЛИЦА 1

М е с я ч н а я п р о б а	Влаги в %	Антрацена в %	
		Во влаж.	В сух.
За апрель 1929 г.	17,82	22,80	27,74
„ май „ 	12,46	22,68	25,91
„ июнь „ 	11,19	20,83	23,95
„ июль „ 	15,80	20,64	24,50
„ август „ 	14,70	15,49	18,16
„ сентябрь „ 	6,10	21,37	22,82
Среднее за 2-е полугод. 1928-29 г. .	13,05	20,63	23,84

Состав же сырого антрацена может быть охарактеризован следующими средними данными:

Антрацена 20—26 проц.
 Карбозола 18—23 „
 Фенантрена —
 Др. углеводор. и масла 50—60 „

При таком соотношении составных частей, сырой антрацен не может употребляться для приготовления из него ализариновых красителей, так как большое содержание фенантрена и карбазола (в сумме до 80%) чрезвычайно удорожает и осложняет процесс получения из него антрахинона, являющегося промежуточной ступенью в синтезе ализарина. Примесь карбазола и фенантрена вызывает значительное и непроизводительное увеличение расхода хромового ангидрида,

² Keller. Laboratoriumsbuch für die Kokerei u. Teerproducten Industrie der Steinkohle s. 100.

³ Соколов. „Об антрацене Кузнец. бассейна“. Журнал „Хим. Пр.“ № 1—29 г., стр. 22.

го расхода щелочи, затрат по передаче масла из одного отделения завода в другое и т. п.

Смоляные основания, выделенные обычным способом из креозотового масла, обладали удельным весом — 1,105 при 15,5° С (определение производилось, как и в остальных случаях, ареометром), вязкостью по Engler'у — 4,15 при 20° и содержали влаги до 6%.

Разгонка сырых смоляных оснований, произведенная из круглодонной колбы емкостью 250 куб. см, с применением дефлегматора (с 3-мя шариками) и холодильника Либиха, дала следующие результаты.

Разгонка сырых оснований

1-я капля — при 96°

До 100° отогналось	2,6 проц.	До 230° отогналось	26,7 проц.
" 130°	3,2	" 240°	54,0
" 150°	3,2	" 250°	62,0
" 170°	4,8	" 260°	62,5
" 190°	7,4	" 270°	74,1
" 200°	10,1	" 280°	76,7
" 210°	13,9	Остаток выше 280°	20,3
" 220°	15,0	Потери	3,0

Из данных разгонки следует, что в смоляных основаниях, выделенных из креозотового масла хинолин и его гомологи преобладают над пиридином (точка кипения — 115°, точка кипения хинолина 238° и гомологов от 240-260°). Фракция 200°-260°, содержащая хинолин с гомологами, составляет 52% всех смоляных оснований, в то время как часть, в которой должен находиться пиридин с гомологами, равна всего лишь 10%.

После отгонки оснований до 280° в колбе остается пек в количестве 20%. Точка плавления пека колеблется между 78 и 82° С. По всей вероятности этот пек сильно отличается по своему составу от пека, получаемого при разгонке смолы, и поэтому от него следует ожидать несколько иных свойств.

В литературе освещено несколько методов анализа антрацена. Отбросив, как не дающие достаточно верных результатов сероуглеродный и алкогольный методы анализа¹ нами были испробованы «классический» метод Luck'a² с изменением д-ра Pirak³ и гидросульфитный⁴.

Pirak в общеизвестный и распространенный метод Luck'a, внес изменение, которое направлено к сокращению времени, затрачиваемого на анализ антрацена. Вместо того, чтобы оставлять антрахинон в серной кислоте на 12 часов, как того требует метод Luck'a, Pirak предлагает раствор антрахинона в серной кислоте нагревать, в течение 20 м. при 150°, затем прибавлять к нему 25 см³ кипящей ледяной уксусной кислоты и тотчас же, после охлаждения и разбавления, антрахинон отфильтровывать.

Pirak утверждает, что в результате такой обработки антрахинона — он получается в столь же хорошо фильтруемом виде, как и при пребывании в кислоте в течение 12 часов.

С целью проверки и сравнения были произведены параллельные анализы различных образцов антрацена по указанным выше трем методам. Полученные данные помещены в таблице 3.

¹ Lunge. B. I. s. 458.

² Keller. s. 116.

³ Pirak. Zt. f. angew. Ch. 41, 23, 1928.

⁴ Инструкция, имевшаяся в лаборатории, разработанная „Коксобензолом“.

ТАБЛИЦА 3

№№ по порядку	Марка антрацена	Влаги в проц.	По методу Luck'a		По методу Luck'a с изменением Pirak		По гидросульф. мет.	
			Антрац. в сух. %	Средний процент	Антрац. в сухом процен.	Средний процен.	Антрац. в сухом процен.	Средний процент
1 2	Сырой	11,8	26,6 26,2	26,4	25,6 25,9	25,7	27,6 27,8	27,7
3 4	Очищенный 45 %	6,1	45,9 46,3	46,1	45,7 46,0	45,9	46,8 46,4	46,6
5 6	Очищенный 80 %	6,2	81,3 81,6	81,5	80,9 80,7	80,8	81,9 81,5	81,7
7 8	Очищенный 90 %	8,7	90,6 91,0	90,8	90,1 90,5	90,3	91,1 91,4	91,2

Из таблицы видно, что все три метода дают примерно одинаковые сведения о содержании в исследуемых образцах чистого антрацена, за исключением случаев анализа сильно загрязненного продукта, когда разница между найденными количествами антрацена достигает 2%. Заметно, что метод Luck'a дает более высокие результаты, чем он же с изменением Pirak. Очевидно, в последнем случае имеет место не совсем полная выкристаллизация антрахинона из H_2SO_4 . Гидросульфитный же способ дает самые высокие результаты, что объясняется, по всей вероятности отсутствием при этом методе анализа, переноса осадка с фильтров, связанного с некоторой потерей антрахинона. Измененный Pirak'ом метод значительно ускоряет анализ, но не удобен в работе, вследствие оперирования с кипящей уксусной кислотой.

В гидросульфите же ощущался недостаток, поэтому определение антрацена производилось по классическому методу Luck'a. Каждый образец антрацена анализировался дважды и во всех дальнейших таблицах помещен средний результат из двух определений (не расходящихся более чем на 0,6%).

Содержание карбазола устанавливалось обычным методом определения азота по Kjeldahl'у, но с предварительной обработкой исследуемого антрацена 10% H_2SO_4 для удаления азотосодержащих основных тел.

Обработка производилась промыванием антрацена на фильтре 150 куб. см. 10% H_2SO_4 , нагретой до 45-50°. Количество кислоты, необходимой для этой операции, было установлено опытным путем.

Навески мелкоизмельченного 80% антрацена (полученного кристаллизацией из оснований), в 1 грамм, промывались различными количествами кислоты, после чего подвергались анализу на содержание карбазола.

Содержание карбазола в процентах

ТАБЛИЦА 4

В 80% антрацене без промывки H_2SO_4	В том же образце после промывки 50 куб. см. H_2SO_4	То же 75 кс.	То же 100 кс.	То же 125 кс.	То же 150 кс.	То же 175 кс.
27,1	14,0	12,9	12,3	11,4	11,3	11,1

Что же касается определения фенантрена, то существующий пикратный метод Крамер и Spilker'a¹ является весьма несовершенным и, при отсутствии других, более точных способов анализа, за количество фенантрена обычно принимается разница между 100 и суммой процентов содержания антрацена и карбазола в исследуемом продукте. Естественно, что таким образом высчитанное количество фенантрена будет всегда получаться несколько повышенным по сравнению с истинным содержанием его.

Методика исследования очищающей способности оснований и отдельных фракций их, при различных условиях, заключались в следующем:

100 грамм сырого антрацена растворялось в основаниях в течение определенного времени, при заданной температуре и по охлаждении до определенного температурного предела в течение 2-х часов—выкристаллизовавшийся продукт отделялся от маточного раствора путем фильтрования под вакуумом (на воронке Бюхнера). После не менее 3-х часового просасывания воздуха через слой антрацена, находящийся на фильтре, полученный продукт отпрессовывался между листами фильтровальной бумаги до исчезновения жирных пятен, в некоторых случаях просушивался при температуре не выше 40° в течение 10-15 часов. Перед анализом полученный антрацен подвергался взвешиванию с целью определения выхода продукта.

ТАБЛИЦА 4а

Анализ средней пробы сырого антрацена, употреблявшегося для опытов

В % и в процент.	Антрацена в процент.		Карбазола в процентах		Фенантр. и др. в проц.	
	Во вл.	В сух.	Во вл.	В сух.	Во вл.	В сух.
11,8	23,3	26,4	20,6	23,4	44,5	50,2

Опытная часть

В производственном отношении наиболее дешевым и удобным способом очистки сырого антрацена основаниями явилось бы применение их в сыром виде, т.е. без ректификации. Поэтому прежде всего, для выяснения такой возможности была поставлена кристаллизация антрацена из сырых оснований.

ТАБЛИЦА 4б

Результаты кристаллизации антрацена из сырых оснований

№ по порядку	Соотношен. между колич. антрацена и растворителя	Температурн. условия растворения	Продолж. раствор.	Температура фильтрования	Анал. получ. прод.	
					% влаги	% антр. в сух.
1	1 : 3	25—30°	1 1/2 ч.	25—30°	6,8	55,8
2	1 : 3	Нагрев. до кип. (с обр. холод.)	"	"	7,6	75,3
3	1 : 2	"	"	"	11,2	64,9

¹ Д-р. Keller S. 116

Выкристаллизовавшийся продукт получился темного цвета, загрязненный маслом, трудно от него отделяемым. Не высокая степень очистки и маслянистость полученного продукта побудили перейти к исследованию очищающей способности различных фракций оснований в отдельности.

Опыты были поставлены с тремя фракциями, отобранными при дистилляции сырых оснований: 1) отгоняющейся до 200°, 2) от 200 до 260° и 3) от 260 до 280°.

ТАБЛИЦА 5

Результаты кристаллизации антрацена из различных фракций сырых оснований

№№ по порядку	Соотношение между количеств. антрацена и растворителя.	Фракция	Температурн. условия растворения	Продолж. раствор.	Температура фильтрования	Анал. получ. прод.	
						Процент влаги	Процент антрац. в сух.
1	1 : 3	До 200°	Нагрев до кип. (с обр. х-ком.)	1 час	25—30°	6,3	61,8
2	1 : 3	200—260°	Нагрев. на кип. вод. бане.	"	"	12,4	80,3
3	1 : 3	260—280°	"	"	"	5,2	72,2

Тот факт, что основания кипящие в пределах 200-260° дают лучший эффект очистки, будучи в то же время наибольшей составной частью сырых оснований (50%) — заставил в дальнейшей работе заняться детальным изучением условий кристаллизации антрацена именно из этой фракции.

Одним из важных условий, определяющим выход продукта и степень его чистоты, является нижний температурный предел выкристаллизации (т.е. температура фильтрования), подтверждением чего могут служить данные, помещенные в таблице 6.

ТАБЛИЦА 6

Зависимость выхода очищенного продукта и степени его очистки от температуры фильтрования

№№ по порядку	Соотнош. между колич. антрацена и растворителя	Температурные условия растворения	Продолжительн. растворения	Температура фильтрования	Анализ получен. прод.		Выход в % % на сух.	Примечание
					% влаги	% антр. в сух.		
1	1 : 2,5	Нагревание на кипящ. водян. бане	1 час	60°	6,3	71,0	21,5	В качестве растворителя употреблялась фракция 200 – 260°
2	1 : 2,5	Тоже	" "	50°	6,3	73,8	25,2	
3	1 : 2,5	"	" "	40°	4,7	74,6	27,6	
4	1 : 2,5	"	" "	30°	7,3	77,4	28,0	
5	1 : 2,5	"	" "	20°	6,2	80,6	28,6	
6	1 : 2,5	"	" "	10°	7,3	73,7	33,0	

Возникший вопрос о целесообразности растворения сырого антрацена выше той температуры, при которой будет прервана выкристаллизация (температура фильтрования), был разрешен соответствующими опытами, заключавшимися в растворении сырого антрацена в трехкратном количестве оснований (фракция 200-260°) в течение получаса, при различных температурах и отделении выкристал-

лизовавшегося продукта во всех опытах при одной и той же температуре (20°).

ТАБЛИЦА 7

Влияние температуры растворения сырого антрацена на качество полученного продукта

Температура растворения	Анализ получ. продукта	
	% влаги	% антр. в сух.
Кипячение с обр. х-ком	5,6	80,2
100°	3,4	80,6
80°	9,4	80,1
60°	6,7	78,4
40°	6,1	63,7

Казалось бы, что перегревание растворителя выше температуры фильтрования не должно влиять на эффект очистки, однако, приведенные выше данные говорят об обратном. При повышении температуры растворения с 40° до 80° замечается явное возрастание чистого антрацена в получаемых образцах и лишь только перегревание выше 80-100° перестает отражаться на степени очистки.

Исследование влияния продолжительности обработки растворителем сырого антрацена на полученные результаты привело к заключению, что получасового растворения вполне достаточно для получения оптимума в данных условиях (см. таблицу 8).

ТАБЛИЦА 8

Влияние продолжительности растворения сырого антрацена на результаты очистки его

№ п.п.	Время растворения	Анализ получ. прод.	
		% влаги	% антр. в сух.
1	120 мин. . .	6,1	80,2
2	60 " . .	2,7	80,7
3	40 " . .	1,4	80,3
4	20 " . .	4,6	80,6

Опыты, различавшиеся между собой только продолжительностью нагревания, дали продукты одинаковой чистоты.

Для экономической оценки исследуемого способа обогащения антрацена нужны прежде всего данные о расходе оснований, для чего были изучены выхода и качество получаемых продуктов при обработке сырого антрацена различными количествами растворителя.

ТАБЛИЦА 9

Кристаллизация антрацена из различных количеств оснований (фракция 200—260°)

№ п.п.	Соотнош. между колич. антрацена и растворителя	Температура растворения	Время растворения	Температ. фильтрования	Анализ получ. прод.		Выход в % на сух.
					% влаги	% антр. в сух.	
1	1:1,5	100°	½ ч.	20°	6,4	65,2	37,0
2	1:2	"	"	"	6,4	70,9	34,6
3	1:2,5	"	"	"	4,6	80,6	29,2
4	1:3	"	"	"	12,7	80,5	27,0
5	1:4	"	"	"	2,0	81,5	20,9
6	1:5	"	"	"	3,1	85,8	16,6

Исследования показали, что употребление полтора и двухкратного количества оснований, при соблюдении всех оптимальных условий, установленных ранее, дает продукт с низким эффектом очистки (до 70%), при увеличении же количества оснований до 2,5-3-кратного — чистота продукта возрастает до 80% и, наконец, дальнейшее увеличение оснований ничтожно повышает содержание чистого антрацена в полученном продукте. Так, удвоенный расход растворителя (с 2,5 до 5) дает увеличение содержания антрацена всего лишь на 5%.

На основании этого можно сделать вывод, что наивыгодной затратой оснований следует считать 2,5-3-кратное количество их, по отношению к весу обрабатываемого сырого антрацена.

Но и этот расход оснований оказывается настолько высоким, что он не позволит развернуть очистку антрацена в производственном масштабе.

В связи с этим возник вопрос о регенерации оснований, тем более, что таковая неизбежна в случае утилизации карбазола из растворителя (фильтрата).

Регенерация оснований производилась дистилляцией их, с отбором той же фракции (200-260°), которая была применена для промывки. Выход регенерированных оснований, количество получающегося, после отгонки, сырого фенантрена (остатка) и потери — видны из данных таблицы 10.

ТАБЛИЦА 10

Регенерация оснований (фр. 200—260°)

Условия, в кото- рых производится промывка	Количество оснований				Остаток после отгона (сыр. фенантрен)
	Взятых для обработки	Собранных после от- фильтрова- ния	Получен. обратно в пре- деле 200 – 260°		
			В граммах	В % от первон. взят.	
Соотношение ме- жду сырым антр. и основан. 1 : 3; растворение ве- лось в теч. полу- часа при 100° и фильтр. при 20°	900 г. удельный вес 1,05 вязк. 1,44	1097 г. удельный вес 1,08 вязк. 1,69	872 удельный вес 1,04 вязк. 1,53	97	194 г.

Регенерированные основания применялись вторично для промывки сырого антрацена; результаты их сведены в таблицу 11.

ТАБЛИЦА 11

Кристаллизация антрацена из регенерированных оснований

№№ по порядку	Соотношение между количеством антрацена и растворителя	Растворитель составлен		Анализ получен. продукта		Примечание
		Из реген. основан. в %	Добавки свежих в %	% влаги	% антр. в сух.	
1	1:2	100	—	3,0	58,0	Обработка велась в течение получаса при 100° и фильтрование при 20°.
2	1:3	100	—	11,1	72,2	
3	1:3	75	25	4,5	74,6	
4	1:3	50	50	6,0	80,3	
5	1:3	25	75	1,7	80,5	

Цифры, представленные этой таблицей, говорят о том, что без добавки свежих оснований, регенерированная фракция 200-260° дает продукт недостаточно высокого качества («72%») и лишь только при добавке оснований в количестве не менее 50% возможно получение первоначального эффекта очистки. Причина понижения способности оснований растворять примеси антрацена осталась не совсем выясненной. Очевидно, это явление отчасти может быть объяснено тем, что некоторые составные части сырого антрацена (нафталин, масло и др.) при регенерации оснований таким способом — из последних удалены быть не могут.

Что же касается извлечения карбазола из «сырого фенантрена», то в этом направлении было произведено несколько ориентировочных опытов, заключающихся в промывке последнего нефтью II, чем достигалось отделение фенантрена, переводом его в раствор. В результате получался продукт, с содержанием 65-75% карбазола, при чем более чистый карбазол добывался, когда предварительно из остатка, образующегося при регенерации оснований, дополнительно отгонялась фракция до 300°.

Согласно имеющимся в литературе данным¹ вторичной перекристаллизацией 80% антрацена из оснований возможно получить продукт, содержащий 90-95% антрацена. Это положение было проверено на наших образцах, с достижением следующего результата:

ТАБЛИЦА 12

Вторичная кристаллизация

№№ по пор.	Соотношен. между антр. и растворителем	Растворитель (фр. 200—260°)	Анализ получ. прод.		Выход получ. прод. в % к 80%	% % выход в пересчете на сырье	Примечание
			% влаги	% антр. в сух.			
1	1:2	Свеж.	1,7	90,6	76,1	20,2	Для кристаллизации употребл. очищен. антрацен с содержанием чист. 80,6%; растворение произ. при 120° и фильтр. при 20°
2	1:3	"	0,4	91,7	75,4	19,6	
3	1:5	"	3,7	96,4	70,3	18,2	
4	1:3	Регенер.	2,6	90,8	75,4	19,6	

Конечно, в производственном масштабе этот способ получения высоко процентного антрацена непригоден с экономической стороны, но он может представлять интерес для получения небольших количеств чистого антрацена, для каких-либо специальных целей.

Определение составных частей продуктов, полученных вторичной кристаллизацией, дало следующие результаты:

в 91 проц.		в 96 проц.	
Антрацена . . .	91,7 проц.	Антрацена . . .	96,4 проц.
Карбазола . . .	6,6 "	Карбазола . . .	2,8 "
Фенантрена и др.	1,7 "	Фенантрена и др.	0,8 "

Результаты исследования промывки антрацена одними основаниями приводят к выводу, что этот способ для обогащения Кемеровского антрацена применим, но большой расход оснований и плохо удающаяся регенерация их является крупным его недостатком.

Вследствие этого пришлось заняться изучением возможности комбинировать промывку основаниями с другими более доступными растворителями. Была испробована кристаллизация антрацена из смесей: 1) оснований с нефтью I и 2) оснований с нефтью II.

¹ Вейсгербер „Химич. технология каменноугольного легтя“.

Кристаллизация из смеси оснований с другим растворителем

№№ по порядку	Соотношение между колич. антрацена и растворит.	Растворитель состоит из:		Анализ получ. прод.	
		Частей оснований	Частей др. растворителя	% влаги	% антр. в сух.
1	1 : 3	1,5	1,5 ч. Нафта оч. I	6,8	72,0
2	1 : 3	1,5	1,5 ч. Нафта сыр. II	4,1	71,2

Из данной таблицы можно убедиться, что при кристаллизации антрацена из оснований в смеси с другим растворителем — расход оснований сокращается почти вдвое, но вместе с тем следует и некоторое снижение чистоты получаемого таким образом продукта. Выяснив это, осталось обратиться к опытам по ступеньчатой очистке антрацена, которая и является наиболее удовлетворительным разрешением вопроса.

Ступеньчатая очистка сырого антрацена должна быть построена таким образом, чтобы сначала посредством более дешевого и доступного растворителя возможно было избавиться от сравнительно просто и легко отделяемого фенантрена, а затем уже полученный «полупродукт» подвергать кристаллизации из смоляных оснований. При таком способе очистки антрацена расход оснований, естественно, должен сократиться без ущерба для качества получаемого продукта, так как наиболее значительная по количеству примесь фенантрена предварительно будет уже отделена и в основаниях останется растворить лишь остатки фенантрена и карбазол (который, кстати сказать, хорошо растворим в очень немногих растворителях).

В качестве растворителей для предварительной очистки антрацена была применена сольвент-нафта II, разгонка которой из колбы Вюрца на 250 куб. см. с холодильником Либиха дала следующие результаты:

Первая капля при	116°	60 проц. отгоняются при	164,2°
10 проц. отгоняется при	142,5	70 " " " "	164,2°
20 " " " "	144,0	80 " " " "	175,0
30 " " " "	151,6	90 " " " "	180,0
40 " " " "	151,6	100 " " " "	183,0
50 " " " "	162,0	Удельный вес	0,925

Ранее нафта уже использовалась на Кемеровском коксобензольном заводе для выработки «45%» антрацена.

Предварительно были найдены, путем постановки соответствующих опытов, оптимальные условия кристаллизации антрацена из сольвент-нафты.

Для опыта употреблялось по 200 гр. сырого антрацена. Выкристаллизовавшийся из сольвент-нафты продукт отфильтровывался также под вакуумом, промывался на фильтре $\frac{1}{2}$ литра кипящей воды, для удаления остатков растворителя, после чего просушивался в течение 15 часов при температуре не выше 40° и подвергался анализу.

Зависимость между температурой растворения, температурой, при которой производилось фильтрование, и выходом обогащенного продукта видна из таблиц 14 и 15.

ТАБЛИЦА 14

Кристаллизация из сольвентнафты при различных температурах фильтрования

№№ по порядку	Температура растворения	Продолжит. растворения	Температура фильтрования	Анализ получен. продукта			% выхода в пересчете на сух.	Примечание
				% влаги	% антрацена во влажном	% антрацена в сухом		
1	100°	½ часа	80°	5,6	45,1	47,8	29,1	При всех опытах сольвентнафты бралось по 200 г., т.е. в соотношении к сырому антрацену, как 1 : 1.
2	100°	" "	60	4,1	46,3	48,3	35,1	
3	100°	" "	45	4,9	46,1	48,4	41,0	
4	100°	" "	30	4,3	46,5	48,6	44,0	
5	100°	" "	15	1,4	40,0	40,6	53,1	

Фильтрованием при 15° достигается максимальный выход, но тем не менее этот вариант не применим в силу невысокого качества получаемого продукта (с содержанием чистого антрацена 40,6).

Повышение температуры при фильтровании до 30° резко улучшает степень очистки антрацена в то время, как дальнейшее повышение, не увеличивая чистоты продукта, вызывает лишь значительные производственные потери (выход падает с 44 до 29%).

ТАБЛИЦА 15

Кристаллизация из сольвентнафты при различных температурах растворения

№№ по пор.	Температура растворения	Время растворения	Температура фильтрования	Анализ. получ. продукт.		% % выхода в пересчете на сух.	Примечание
				% влаги	% антр. в сух.		
1	100°	½ ч.	45°	4,7	48,4	41,0	При всех опытах растворителя бралось 200 г.
2	80	" "	45°	4,3	46,5	44,0	
3	60	" "	45°	3,2	45,1	45,0	
4	45	" "	45°	4,0	43,5	50,6	

С повышением температуры, при которой производилось растворение, качество продукта улучшается, с одновременным уменьшением выхода.

Следующая серия опытов была поставлена с различными количествами растворителя.

ТАБЛИЦА 16

Кристаллизация из различных количеств сольвентнафты

№№ по пор.	Колич. раствор. в граммах	Соотнош. между кол. антрац. и раствор.	Анализ получаем. продукта		% % выхода в пересч. на сух.	Примечание
			% влаги	% антр. в сух.		
1	400	1 : 2	7,7	48,4	40,0	Растворение производилось при 100° в течение получаса и фильтрование при 20°
2	200	1 : 1	4,9	46,4	41,0	
3	150	1 : 0,75	4,2	47,3	44,5	
4	100	1 : 0,5	3,8	45,4	53,1	

Из результатов этих опытов можно усмотреть, что наибольший выход имеет место в случае обработки сырого антрацена половинным количеством нефти (1:0,5), но тем не менее в производственном масштабе применение такого количества нефти едва ли будет возможным. При обработке антрацена половинным количеством нефти, начиная от 60° и ниже, масса делается настолько густой (кашеобразной), что это обстоятельство повлечет за собой трудности технического характера (при передаче на вакуум-фильтр, фильтровании и пр.).

Применение же растворителя в больших количествах, например, в двухкратном по отношению к весу сырого антрацена — является совершенно излишним, так как оно не дает ни улучшения качества продукта, ни увеличения его выхода. Результаты показывают, что наиболее выгодным следует признать соотношение 1:0,75.

Что же касается продолжительности обработки нефтью сырого антрацена, то также, как и в случае применения оснований, 30 минут оказывается совершенно достаточно.

Нефтя, однажды примененная для промывки сырого антрацена, может быть регенерирована дистилляцией с потерей 15-20%, при чем выяснено, что очищающая способность регенерированной нефти не ниже, чем у свежей. Надо полагать, что в условиях производства потери нефти сократятся.

По установлении оптимальных условий кристаллизации антрацена из нефти было приступлено к опытам дробной кристаллизации из нефти II сырой и оснований.

Опыты производились следующим образом: продукт, полученный кристаллизацией из нефти, после отфильтровывания подвергался второй кристаллизации из оснований (фр. 200-260°); вторично отфильтрованный продукт отпрессовывался, как указывалось ранее, и анализировался.

Была испробована кристаллизация из различных количеств нефти и оснований (см. таблицу 17), растворение производилось при 100° в течение получаса, фильтрование же в первом случае при 30° и во втором при 20°.

ТАБЛИЦА 17

Результаты кристаллизации в две ступени

Наедин. сырого антрацена		Анализ продукта		% выхода от сырого
Нефти сыр. II частей	Оснований 200—260° частей	% влаги	% антр. в сух.	
0,75	0,75	2,2	82,3	23,1
1,0	0,75	4,7	82,1	22,7
1,0	1,0	1,4	82,6	22,8

Из приведенных данных видно, что затрата* 0,75-1 части нефти и 0,75 части оснований на одну часть сырого антрацена — оказывается достаточной при дробной промывке для получения «82%» — продукта, содержащего

Антрацена 82,3 проц.
 Карбазола 12,1 "
 Фенантрена и др. 5,6 "

При таком расходе оснований вопрос о регенерации их в значительной степени теряет свою остроту.

Выводы.

1. Для целей очистки сырого антрацена следует применять фракцию оснований, выделенных из креозотового масла, отходящую в пределах 200-260°.

2. Очистка антрацена кристаллизацией из одних оснований, с получением 80% продукта — возможна, но нецелесообразна, вследствие большого расхода оснований.

3. Наиболее удачным разрешением вопроса обогащения антрацена основаниями, с получением 82% продукта, является очистка его в две ступени:

а) кристаллизацией из сольвент-нафты II при соотношении количеств сырого антрацена и растворителя как 1:0,75 (или 1:1), обработке при температуре около 100° в течение получаса и фильтровании, по охлаждению при 30° и

б) второй кристаллизацией из оснований (фракция 200-260°), причем последних следует употреблять из расчета 0,75 частей на 1 часть сырого антрацена. Температура и время растворения те же, что и при кристаллизации из сольвент-нафты, но в этом случае фильтрование целесообразнее производить при 20°.

4. Регенерирование оснований при очистке сырого антрацена в две ступени будет целесообразно производить лишь при одновременной постановке в производственном масштабе получения карбазола.

Д. И. ЯКОВЛЕВ

(Черемховская рудничная лаборатория)

МАТЕРИАЛЫ ПО МЕТОДИКЕ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОТВОРНОЙ СПОСОБНОСТИ БЕНЗИНА

Проведенными опытами полукоксования Черемховских углей мной были получены различные жидкие горючие вещества, для которых потребовалось и определение их теплотворной способности. Это определение для тяжелых фракций, как, например, керосинов, не представляло особых трудностей и производилось сжиганием их в бомбе Крекера при сжатом кислороде в открытых тиглях. Но для легко летучих фракций, бензинов, этот способ сжигания в открытых тиглях был уже не применим. Когда я обратился к литературе, то нашел очень скудные и краткие указания о способах сжигания и много было неясного. Различные авторы преимущественно ссылались на способ Бертело.

Просматривая результаты работ различных исследователей по определению теплотворной способности бензинов, я встретил еще больше неясного.

Так, мы знаем, что между удельным весом углеводородов и его теплотворной способностью существует некоторое отношение, зависящее от содержания водорода: чем меньше удельный вес, тем богаче водородом и тем выше теплотворная способность. Между тем у различных исследователей мы можем встретить как раз обратное.

Так, Ф. Фишер¹ путем крекирования буроугольной смолы получил бензины и среднее масло и для них дает следующие константы:

¹ Ф. Фишер — „Искусственное получение жидкого топлива“ — стр. 181.

ТАБЛИЦА 1

№№ по поряд.	Что определялось	Удельный вес при 22°	Иодное число	Теплотвор. способн.
1	Легкий бензин до 100° .	0,684	69	10399
2	Тяжелый 100—150° . . .	0,765	64	10853
3	Средн. масло 150—300 .	0,844	39	10636

Далее у Шмитц и Фольманн¹ мы видим следующее:

ТАБЛИЦА 2

Бензины из пламенно-газовых углей

№№ по пор.	Пределы кипения	Удельный вес		Элементар. состав.		Теплотвор. способн.
				С	Н	
1	20—60°	0,8°	0,6450	83,10	16,58	10500—10600
2	60—100°	20°	0,6990	85,02	14,84	10900
3	100—125°	20°	0,7588	86,67	13,12	11090
4	125—190°	20°	0,7926	86,90	13,18	11110

Таким образом, у разных исследователей мы видим, что более легкие бензины дают теплотворную ниже, чем более тяжелые.

Рассмотрим теперь работу в этой части профессора И. В. Геблер и Г. Р. Шульц, которые путем полукоксования Барзасских сапропелитов получили из дегтя различные фракции и определили для них теплотворную способность. При этом они нашли следующее²:

ТАБЛИЦА 3

№№ по поряд.	Что определялось	3-го месторожден.		2-го месторожден.	
		Удельный вес	Теплотвор.	Удельный вес	Теплотвор.
1	Бензин газовый с пределом перегонки 50—140°	0,719	11500	0,736	11400
2	Фракция из дегтя 100—160°	0,738	11200	0,745	11300
3	160—200°	0,786	11100	0,781	11270
4	200—260°	0,819	11000	0,812	11860
5	260—300°	0,855	10900	0,848	—

Рассматривая эту таблицу, мы можем заметить, что вышеуказанный принцип здесь как будто выдерживается и по мере увеличения удельного веса падает и теплотворная. Но зато мы встречаем ряд других недоумений.

Так, бензин газовый удельного веса 0,719 и температуры кипения 50-140° дает теплотворную 11500 калорий.

Мы знаем, что наибольшую теплотворную способность дают углеводороды метанового ряда, что можем видеть из таблицы 4.

¹ Шмитц Фольман.—„Жидкие топлива, их добывание, свойства и исследование“, 1927 г.

² Геблер и Шульц—„Исследование перегонкою барзасских сапропелитов“, стр. 12—26.

ТАБЛИЦА 4

№ п/п	Углеводород	Удельный вес	Температура кипения	Теплотвор.
		при 0°:		
1	Гексан	0,677	69°	11501
2	Гептан	0,700	98,3°	11374
		при d_4^{20} :		
3	Бензол	0,874	80,4°	10038
4	Толуол	0,866	110,6°	10111

Если теперь мы допустим, что полученный проф. Геблером и Шульц бензин на 100% состоял из углеводородов метанового ряда, то и тогда, как это видно из таблицы, они не могли бы получить столь высокую теплотворную.

Таким образом, рассматривая труды различных авторов по определению теплотворной способности, у нас возникает ряд недоуменных вопросов. Это обстоятельство невольно заставляет обратить серьезное внимание на методику определения и здесь искать причину всяких неувязок в показаниях теплотворной. Следствием примененных недостаточно надежных методов является и то, что показания теплотворной часто округляются различными исследователями несколькими нулями.

Все эти обстоятельства заставили меня произвести проверку различных способов сжигания бензина в калориметрической бомбе, с результатами которой я и намерен поделиться в настоящей статье.

Метод

Бертело при испытаниях теплотворной способности некоторых легко летучих веществ, как известно, пользовался цилиндрическим платиновым тиглем размера 30×15 мм. За неимением такого тигля я производил первоначально опыты сжигания в стеклянных трубках и ампулах различных форм. Остановливаясь подробно на этом нет особой необходимости, так как способ такого сжигания и его недостатки освещены в печати¹.

Лишь отмечу о тех выводах, к каким я пришел в результате этих испытаний: 1) до самого момента воспламенения не должно быть допущено испарения бензина внутри бомбы (я производил опыты с бензином и буду говорить только о нем) или же это испарение должно быть столь незначительное, что результат его укладывался в пределах ошибки испытания, так как пары бензина полностью не сгорают; 2) для полного сгорания бензина должен быть обеспечен во время горения достаточный накал тигля.

Первый вывод не представляет нового. На него указывают и другие авторы (Зубов, Шукарев).

Второй вывод, сделанный мной на опытах сжигания в стеклянных трубках, подтвердился и в дальнейших моих опытах, что можно видеть из следующего: за неимением тиглей других размеров, я производил опыты сжигания в платиновом тигле № 7 (высота—37 мм, верхний и нижний диаметры 32 и 22 мм, вес 25 г) и различного об'е-

¹ Добрянский.—„Анализ нефтяных продуктов“, 1925 г., стр. 128.

Проф. А. Н. Шукарев.—„Испытание теплотворной способности топлива методом сжигания его в сжатом кислороде“, 1928 г., стр. 42.

ма и веса латунных цилиндрах, в частности в отрезках винтовочного патрона, предварительно их слегка прокалив. При этом я заметил, что величина недогоревшего сажистого налета зависела от величины тигля (вес и объем), величины навески и давления кислорода, что можно видеть из таблицы 5.

ТАБЛИЦА 5

Латунные цилиндры

№№ по пор.	Вес цилиндра в граммах	Высота цилиндра в мм	Диаметр цилиндра в мм	Давлен. кислор. в атм	Навеска в граммах	Вес налета в МГ ¹
1	16	17	6	12	0,6	15—22
2	16	17	6	25	0,6	9—12
3	6	12	12	12	0,4	2—3
4	6	12	12	25	0,4	0—2
5	7	12	17	12	0,6	2—3
6	7	12	17	25	0,6	0

Тигель платиновый № 7

№ № по пор.	Давление	Навеска	Налет в МГ
7	12	0,3	7
8	25	0,3	0—2
9	12	0,6	4 5
10	25	0,6	0

Из этой таблицы видно, что полное сгорание происходило только в определениях 6 и 10. Результаты, отмеченные под №№ 2, 4, 7 и 8 показывают, и при практике установлено, что в избытке кислорода (см. далее) может быть неполное сгорание, если величины тигля и навески не подобраны соответствующим образом.

Что касается устранения испарения бензина, то „Бертелло для этой цели“, по описанию проф. Шукарева, „предложил закрывать чашечки коллодионными колпачками, которые заранее изготдвляют, обливая возможно крепким раствором коллодия внутренность небольшой стеклянной воронки. Такие чехлики заранее приклеиваются к взвешенной платинной чашечке помощью раствора коллодия и сутки высушиваются в эксикаторе с серной кислотой. Общий вид заготовленной чашечки дан на рисунке 1.

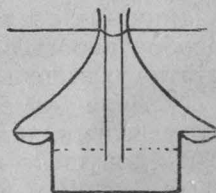


Рис. 1.

При высушке чашечка взвешивается вместе с небольшой ленточкой того же коллодия, чем определяется вес пленки вместе с ленточкой. После этого чашечка помощью небольшой воронки через верхнее отверстие коллодионного чехлика наполняется исследуемой жидкостью, в нее опускается через то же отверстие коллодионная ленточка, верхний конец которой туго завязывается вместе с отверстием чехлика, взвешенной (вместе с чашкой) платиновой проволочкой и затем все это еще раз взвешивается для определения веса взятой жидкости. Жидкость при этих условиях испаряется очень мало. Зажигание совершается накаливанием завязывающей чехлик платиновой

¹ Под налетом разумеется органическая масса черных пятен.

проводами, при чем чехлик сгорает, зажигает ленточку (предложенную впервые Л. В. Зубовым) и жидкость всегда загорается.

Так можно жечь жидкости, кипящие при 100° и выше.

Все же этот метод испарения не устраняет, на что указывает и сам проф. Шукарев. Наилучший результат в моих опытах дал испарение в течение 30 минут 0,004, при весе коллодионного чехлика 0,017 (вес коллодионного чехлика в опытах Бертелло составлял 0,002-0,027). Кроме того этот метод имеет еще ряд других недостатков, так при всей видимой хорошей заделке чехлика бензин в моих опытах часто выдавливался, просачивался из тигля наружу при наполнении бомбы кислородом, что обнаруживалось вскрыванием бомбы. При самом процессе наполнения, если и удастся избежать смачивания чехлика, то оно всегда возможно при снаряжении бомбы от незначительных сотрясаний (смачивание вредно потому, что оно усиливает испарение), затем при наполнении бомбы кислородом, когда чехлик несколько вдавливался внутрь тигля. Что касается воспламенительного шнура, предложенного Зубовым, то он совершенно излишен (и тем более асбестовый фитилек, описанный у Добрянского¹, так как, касаясь одним концом бензина, он является фитилем, всасывающим бензин и усиливающим испарение. Воспламенение происходит хорошо и без этого шнура от самого чехлика.

В моих опытах испарение без шнура составляло в течение 30 минут 0,004-0,015, а со шнуром значительно больше. Вершину чехлика завязывал железной проволокой диаметром 0,1 мм, концы которой укреплял к стерженькам бомбы и, таким образом, эта проволока являлась воспламенителем.

Чтобы ввести некоторую постоянную величину в это испарение и отсюда избежать личных ошибок, я этот способ, предложенный Бертелло, видоизменил так: на часовое стекло наливал несколько капель 4% раствора коллодия. Затем минут через 15-20 снимал пленку, покрывал ею отверстие тигля (лагунного цилиндра), края загибал, неровности обрезал и пленку приклеивал к тиглю, смазывая стенки свежим раствором коллодия; к пленке приклеивал сверху и железную проволоку. В таком виде выдерживал 2 часа в эксикаторе. Таким образом получается вид барабанчика с туго натянутой пленкой, затем острым концом тонкой иглы прокалывал в центре пленки отверстие диаметром 0,15 мм и выдерживал 15 минут в сушильном шкафу при 50° . Вес пленки в моих опытах составлял 0,022-0,065. Теплотворная высушенного до постоянного веса коллодия в моих испытаниях получилась 2766 калорий, что является средней величиной трех испытаний, давших: 2765, 2768 и 2766 (по Сарро и Вьеля теплотворная клетчатка 2782 калорий). Затем оттянутым в капилляр концом пипетки наполнял тигель бензином и взвешивал (см. рис. 2).

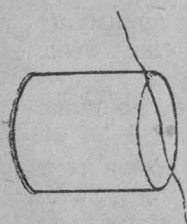


Рис. 2.

Опасение, что может отломиться кончик пипетки, не оправдалось: ни одного такого случая не наблюдал. Испарение через такое отверстие составляло в 30 мин. 0,002-0,003. Наполнение кислородом до 25 атмосфер производил в течение 10-12 мин. Но и этот прием страдает недостатками: испарение совершенно не устраняется.

Испытал также предложенный проф. Шукаревым прием сжигания в желатиновых капсулях. К колпачкам высушенных и взвешенных капсуль приклеивал раствором коллодия взвешенную железную проволоку и высушивал в эксикаторе.

¹ „Анализ нефтяных продуктов“, 1925 г., стр. 63.

Предварительными испытаниями установил, что вес просушенного коллодия, приклеивавшего проволоку, составлял всегда очень близко к 0,001 г. так, что повторное взвешивание для определения веса коллодия находил излишним. Навеску брал 0,372-0,388 в малых капсюлях и 0,525-0,577 в больших. Сжигал в платиновом тигле № 7, стоя на подвешивая в нем капсюлю, укрепив концы проволоки к стерженькам бомбы. Испарение бензина в таких капсюлях составляло в 30 м. 0—0,0015. Иногда капсюль не воспламенялся. Поэтому в качестве воспламенителя надевал на проволоку кружочек высушенного коллодия, который в момент укрепления концов проволоки сам сползал к головке капсюля (см. рис. 3). Навеска такого воспламенителя составляла 0,005-0,012.

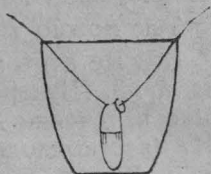


Рис. 3.

Герметичность достигалась во многих случаях, но результаты сжигания получались не всегда хорошие, так как часто происходило выбрасывание из тигля бензина и частиц желатины, которые, коснувшись холодных стенок бомбы, загасали, не успев догореть, оставляя черные пятна. Это объясняется, с одной стороны, свойством самой желатины гореть неровным пламенем, а с другой, надо полагать, происходит от того, что в момент воспламенения желатины, по всей вероятности, создается внутри его от разогревания некоторое давление, которое в момент догорания стенок желатины и воспламенения навески способствует выбрасыванию. В таких случаях опыт, конечно, считал испорченным, а случаи такие повторялись довольно часто. Причиной выбрасывания может быть и значительный объем самого тигля.

Таким образом, несмотря на все удобства сжигания в желатиновых капсюлях, не требующих сложных предварительных подготовок и к тому же не дающих испарения, этот способ, как видно так же страдает существенным недостатком. Но этот недостаток, полагаю, можно вполне устранить, если тигль и капсюли подобрать так, чтобы один плотно входил в другой. Тогда капсюль будет воспламеняться только с вершины и сгорать постепенно, как фитиль свечи, по мере сгорания навески.

Предложенный Блаунтом¹ прием сжигания в пироксилиновых капсюлях может, по моему мнению, дать благоприятные результаты только при условиях сжигания в тиглях значительного размера, как например № 7. При сжигании в тиглях малого размера едва ли можно ожидать хорошие результаты, так как пироксилин, воспламенившись по всей поверхности капсюля, создаст еще более благоприятные условия для выбрасывания навески из тигля. Можно рекомендовать к желатиновым капсюлям, плотно входящим в тигль, колпачки из пироксилина.

Для того, чтобы иметь более убедительные выводы о преимуществе того или иного приема сжигания, необходимо было еще выяснить, как влияет на испарение бензина и на целостность укупорки процесс напалмения бомбы кислородом. Для этого предварительно, до включения в бомбу, определял степень испарения навески в течение 30 минут и затем навеску заключал в бомбу, наполнял кислородом в течение 15 минут и с такой же скоростью выпускал кислород. Затем вновь взвешивал навеску. При этом найденные для всех трех приемов результаты даны в таблице 6.

¹ Добрянский. — «Анализ нефтяных продуктов» 1925 г., стр. 63.

ТАБЛИЦА 6

№№ по порядку		Изменение веса	
		До бомбы	В бомбе
1	Прием Бертело с колпачком	—0,004	—0,004
2	С отверстием	—0,003	—0,0015
3	В капсулях	—0,0015	—0,002

Постоянство испарения в первом случае (и в момент наполнения бомбы кислородом) следует приписать тому, что испарение в этом случае происходит не со свободной поверхности, а вследствие явления смачивания и капиллярных сил в узле и складках чехлика.

Во втором случае испарение внутри бомбы уменьшилось, это произошло, надо полагать, вследствие прекращения испарения в момент наполнения кислородом в силу противотока его в отверстии тигля парам бензина.

В третьем случае прибыль веса следует объяснить некоторым охлаждением бомбы в момент выпуска кислорода и поглощением капсюлой водяных паров.

Так как все три приема сжигания бензина давали в большей или меньшей степени испарение бензина, то надо было еще выяснить, как сгорает испарившаяся внутри бомбы часть бензина. Для этого я применил 2-й прием, т. е. с отверстием, заставляя испаряться бензин внутри бомбы до наполнения ее кислородом в продолжении различного периода времени так, чтобы до момента воспламенения получить различную величину испарения.

Предварительным опытом устанавливал силу испарения бензина внутри бомбы. Испарение я разделил на 4 периода времени: 1) от весов до момента заключения в бомбу, 2) от заключения до начала наполнения кислородом, 3) наполнение, 4) от конца наполнения до момента воспламенения. Испарившийся бензин в первом периоде вычитал из навески, в третьем периоде испарение совершенно не учитывал, во втором и четвертом периодах испарение суммировал.

Таким путем произведенные мной опыты сжигания нефтяного бензина дали следующие результаты:

ТАБЛИЦА 7

Испарение в мг.	Теплотворная	Сгорело в мг.	Примечание
0	11274	0	Количество сгоревших паров вычислял по формуле
1	11230	0	$X = p - \left(m - \frac{K}{11274} \right)$
2	11176	0	где p —величина испарения
4	11138	0	m —навеска
5	11146	0,2	k —количество калорий, выделен. сгоревшей навеской.
6,5	11150	0,1	Теплоту парообразования бензина и изменение теплотворной остатка бензина после испарения в расчет не принял, как величины практически весьма малые.
9,6	11104	1,6	

Из этой таблицы видно, что пары бензина в бомбе, пока содержание их не достигнет некоторого предела, например около 5 mgr со-

вершенно не сгорают. При дальнейшем насыщении бомбы парами начинается частичное их сгорание и, как видно, далеко не полное. Отсюда можно заключить, что часть паров бензина, конденсируясь на холодных стенках бомбы, совершенно не сгорает, а сгорает лишь часть, оставшаяся в газообразном состоянии. Такое разделение вполне возможно допустить потому, что при испарении более легкие углеводороды увлекают с собой и более тяжелые, которые естественно и легче поддаются конденсации. Или же пары бензина, не конденсируясь, воспламеняются не по всей полости бомбы, а только частично, в какой то зоне. Весьма возможно, что это сгорание происходит лишь в зоне пламени, по мере притока в эту зону свежего кислорода, а вместе с ним и паров бензина. Этот вывод частично подтверждается тем фактом, что кусочек азбеста, обильно смоченный бензином и брошенный на дно бомбы, вместе с пленкой коллодия, примерно в 2 куб. см, не воспламенился при сгорании навески в условиях определения теплотворной. Это последнее обстоятельство дало мне повод поставить проверку изложенных выводов несколько иным способом, а именно: первоначально определил теплотворную рыночного бензина, имевшегося в моем распоряжении в неограниченном для опытов количестве.

Полученные результаты даны в таблице 8.

ТАБЛИЦА 8

Определения	1-ое	2-ое	3-ье	4-ое	5-ое	Средний вывод
Теплотворная	11267	11274	11276	11285	11269	11274

Удельный вес этого бензина 0,736 (Добрянский для бензинов удельного веса 0,714-0,716 дает теплотворную 11158-11225 калорий).

Затем продолжал определение теплотворной этого бензина, поместив на дне бомбы стеклянную трубку диаметром в 3 мм с навеской бензина для испарения. Трубка была согнута кольцеобразно так что концы почти сомкнулись. Один конец был запаян, а другой открытый, слегка сужен и немного оттянут вверх. Эта трубка на дне бомбы располагалась так, что открытый конец слегка приподнимался и бензин, налитый в трубку до половины, прижимался к запаянному концу, трубку сверху прикрывал слоем азбеста, смоченного водой, чтобы теплотой горячей навески не выбрасывался бензин. Впоследствии стеклянную трубку заменял медным цилиндром с запаянной крышкой и малым отверстием, причем крышку снаружи вылудил оловом, чтобы бензин не выползал наружу, чем чрезмерно усиливается испарение. При этом нашел, что при сжигании бензина весом не более 0,380 г. прикрывать влажным азбестом и не требуется.

В одном из таких опытов со стеклянной трубкой произошел взрыв такой силы, что стекло и азбест были превращены в кашеобразную массу и придавлены к крышке бомбы. Тигль остался в гнезде, но с боков был сильно вдавлен внутрь и вся поверхность снаружи и внутри была усеяна мелкими, с булавочную головку, частицами оплавленного стекла.

Условия, предшествовавшие взрыву, были следующие: трубка стеклянная диаметра в просвете 5 мм была согнута кольцеобразно и расположена на дне строго горизонтально, так что бензин весом примерно 0,5-0,6 г заполнял некоторую часть трубки по всей ее длине.

Наполнение кислородом было произведено со значительной скоростью, примерно в 20-30 сек. Взрыв произошел по истечении, примерно, 1 сек. по включении тока. Бензин сгорел полностью, никаких черных пятен не обнаружил¹.

Причиной взрыва могло быть значительное увеличение поверхности испарения внутри самой трубки и вследствие этого при наполнении кислородом с такой скоростью могло образоваться внутри трубки достаточное количество паров бензина, чтобы образовать с кислородом взрывчатую смесь. А воспламенение могло произойти от выброшенных из тигля горящих брызг бензина, желатины или раскаленных частиц проволоки, упавших близ отверстия трубки.

После этого случая величину и расположение трубки видоизменил, как описано выше.

Один раз вновь произошло воспламенение бензина в трубке и трубка разбилась на несколько крупных частей, оставшихся под азбестом, причем азбест остался на месте, а на осколках трубки был густой сажистый налет от недогоревшего бензина. На стенке бомбы, близ отверстия трубки, было черное пятно, при чем форма пятна показывала направление падения капли бензина со стороны вышележащего тигля. Очевидно, эта горящая капля, выброшенная из тигля, и воспламенила бензин в трубке. Во всех других случаях воспламенение бензина в трубке не наблюдалось.

При такой постановке опытов я строго выбирал только те желатиновые капсулы, у которых крышечки были точно подобраны и совершенно не давали испарения бензина. Таким образом у меня навеска сгорала в бомбе в присутствии определенного количества паров бензина. Вес испарившегося бензина до момента воспламенения навески определял по принципу, изложенному при объяснении таблицы 7. Величины, полученные для теплотворной способности бензина, даны в таблице 9.

ТАБЛИЦА

Испарилось в мг.	Сгорело паров бензина в мг.	Теплотворная	Примечание
1	0	11201	Количество сгоревших паров вычислял по формуле $X = \frac{K_1 - K_0}{Q}$ Где X—вес сгоревших паров бензина. K_1—количество калорий, выделен. сгоревшей навеской вместе с парами бензина. K_0— количество калорий, какое должна бы выделить навеска без добавочных паров бензина. Q—теплотворная паров бензина, вычисленная на основании ряда опытов испарения и определения теплотворной оставшейся после испарения части бензина².
2	0	11288	
2	0	11253	
4	0	11288	
4	0	11255	
5	0	11260	
5	0	11281	
8	2,8	11368	
11	4,1	11422	
18	7,2	11512	

¹ Аналогичный случай взрыва (Добрянский, 62 стр.) описан Aufhäuser, v.l.Lts. ang. Ch. 33,223.

² См. журнал за „Уголь востока“ № 6. 1931 г.

Таблица 9 вновь подтверждает ранее сделанный вывод, что сгорание паров бензина в бомбе совершенно не обнаруживается, пока испарение их не превысит примерно 0,005, т.е. если пары и сгорают, но в столь малом количестве, что результат не улавливается принятыми методами испытания¹.

Из данных этой же таблицы далее выводим, что количество сгоревших паров, когда эта величина начинает проявляться в условиях опыта, находится в пределах 35-40% от всего испарения.

Добрянский² указывает, что наилучшее условие сгорания получается тогда, когда кислорода расходуется не свыше 20%. Проф. Ломшаков³ указывает 40%. Примерно пределов этой нормы я стремился держаться в своих опытах.

Таким образом между количеством сгоревших паров бензина и израсходованного кислорода есть некоторое соотношение. Это и понятно, так как пары бензина и кислород в бомбе представляют однородную смесь. Здесь мы видим новое подтверждение того, что пары бензина сгорают не путем воспламенения их по всей полости бомбы (иначе горение паров было бы полное), а каким то иным путем и, весьма возможно, постепенно по мере поступления их в зону пламени вместе с кислородом.

У Ломшакова⁴ читаем: «полное сгорание газов происходит только в том случае, если количество взятого для опыта кислорода немного только превосходит теоретически необходимое и надо быть очень осторожным, чтобы излишним избытком кислорода не лишить эту смесь способности загораться».

Пары бензина, как известно, есть именно смесь газов (только ниже критической их температуры), а потому и ведут себя в отношении горения как газы, т.е. в избытке кислорода не загораются. Но эти же пары легко воспламеняются и сгорают при нормальном давлении. Так, бензин, не загоревшийся на дне бомбы в условиях определения теплотворной, легко загорался в моих опытах при нормальном давлении, когда воспламенял в тигле пленку коллодия.

Как себя ведут пары бензина в условиях определения теплотворной, когда содержание их достигает значительной величины, специальных опытов я не ставил, ввиду отсутствия в этом особой практической необходимости. Но могу указать, что при количестве испарения 0,037 в моем опыте сгорело 0,028, т.е. соотношение процентов сгоревшего к несгоревшему совершенно иное, чем это было найдено для сравнительно малого количества паров. Отсюда следует, что чем больше паров, тем они легче сгорают и таким образом при некотором их содержании сгорание может оказаться почти полным. Если так, то ранее высказанное предположение, что часть испарившегося бензина может конденсироваться на более холодных стенках бомбы и потому не догорает, следует принять с большим ограничением, а именно: если конденсация и имеет место, то в очень незначительной степени. Главная же (а может быть и вся) масса испарившегося бензина находится в парообразном состоянии и в таком именно виде не догорает.

¹ Это обстоятельство лишает возможности придать аналитическое значение такому „двойному“ способу определения теплотворной.

² „Анализ нефтяных продуктов“, 1925 г. стр. 62.

³ „Испытание паровых котлов“, 1927 г., стр. 45.

⁴ То же стр. 57.

Резюмируя все изложенное в отношении метода сжигания бензина в калориметрической бомбе (есть все основания утверждать, что те же результаты мы должны получить при сжигании вообще и многих других легко летучих веществ), мы можем сделать следующие выводы:

1. Пары бензина в отношении горения в калориметрической бомбе ведут себя как газы.
2. Сгорание паров бензина при содержании их не свыше 0,005, совершенно не обнаруживается в условиях определения теплотворной.
3. При содержании паров в пределах 0,008-0,018 сгорает 35-40%.
4. Наилучшая герметичность для навески бензина достигается в желатиновых капсюлях.
5. Для полного сгорания размер и вес тигля должны соответствовать навеске и обратно.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Проф. А. Н. Шукарев.—„Испытание теплотворной способности топлива методом сжигания его в сжатом кислороде“. 1928 год.
2. Добрянский.—„Анализ нефтяных продуктов“, 1925 год.
3. Проф. Ломшаков.—„Испытание паровых котлов“, 1927 год.
4. Ф. Фишер.—„Искусственное получение жидкого топлива“, 1927 год.
5. В. Шейтхауер.—„Буроугольные и сланцевые смолы“, 1921 год.
6. Шмидт и Фольманн.—„Жидкие топлива, их добывание, свойства и исследование“, 1927 год.
7. И. В. Гельер и Г. Р. Шульц.—„Исследование перегонкою барзасских сапропелитов“.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр
1. Предисловие	3
2. Г. А. Зильберг, С. Г. Костелянская, И. В. Бочкарев — К вопросу о содержании фосфора в углях Кузбасса	4
3. Г. А. Зильберг, Д. В. Ермузевич — Содержание хлора в угле и методы его определения	1
4. К. С. Курындин, М. П. Кочнева — Смола Кендерлыкских сланцев	1
5. К. С. Курындин, М. П. Кочнева, Е. Н. Лоскутова — Исследование продуктов полукоксования сапропелитов 3-го и 4-го Барзасского месторождения	32
6. Проф. И. В. Геблер, Г. Р. Шульц — Опыт обогащения Барзасского сапропелита 3-го месторождения	48
7. Проф. И. В. Геблер — Опыт полукоксования Черемховских углей	52
8. Предварительный отчет об исследовании первичного дегтя Малого пласта Черемховских углей	62
9. К. С. Курындин, Е. Н. Лоскутова, М. П. Кочнева — К вопросу полукоксования Ленинских и Хакасских углей	67
10. В. Н. Чуфаровский — Обогащение сырого антрацена Кемеровского коксобо- зольного завода основаниями каменноугольной смолы	76
11. Д. П. Яковлев — Материалы по методике определения теплотворной способ- ности бензина	89

Ответственный редактор А. Н. Соколов

Технический редактор В. Баглаев

Тираж 2000. 6¹/₄ печ. листа

Сдано в производство 26/X-31 г.

Подписано к печати 19/II-32 г.

Статформат 170×250 мм.

Печатных знаков в одном печ. листе 71.456

Новосибирск. т. л. № 1 ЗСКПТ, зак. № 3327

Новосибирск. Уполсилито № 955 от 2/X-31 г., ОГИЗ № 225

